



FW

Docket No. 246507US96

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Akihiko FUKAZAWA, et al.

GAU: Unassigned

SERIAL NO: 10/734,291

EXAMINER: Unassigned

FILED: December 15, 2003

FOR: ELECTROCHROMIC ELEMENT

**SUBMISSION NOTICE REGARDING PRIORITY DOCUMENT(S)**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Certified copies of the Convention Application(s) corresponding to the above-captioned matter:

☒ are submitted herewith

☐ were filed in prior application filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule  
17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Masayasu Mori  
Registration No. 47,301

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000

Fax. (703) 413-2220

(OSMMN 11/04)

H:\24S\246507\SUBMISSION\_PRIORITYDOC.DOC

10/720/ 27

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 2 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 7 2 0 5 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 7 2 0 5 4 ]

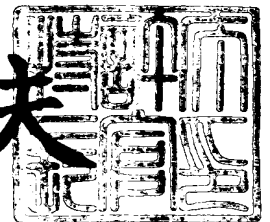
出 願 人                      株式会社村上開明堂  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 3 年 1 2 月    8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 1 3 1 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 02027JP

【提出日】 平成14年12月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/15

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県藤枝市兵太夫 7 4 8 番地 株式会社村上開明堂  
藤枝事業所内

【氏名】 深澤 彰彦

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県藤枝市兵太夫 7 4 8 番地 株式会社村上開明堂  
藤枝事業所内

【氏名】 南 千洋

【特許出願人】

【識別番号】 000148689

【氏名又は名称】 株式会社 村上開明堂

【代理人】

【識別番号】 100090228

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 邦彦

【電話番号】 03(3359)9553

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 062422

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エレクトロクロミック素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

還元発色層と酸化発色層を固体電解質層を挟んで対向配置した構造を有するエレクトロクロミック素子において、

前記還元発色層が酸化タングステンと酸化チタンを含有する材料で構成され、

前記酸化発色層がニッケル酸化物を含有する材料で構成され、

前記酸化発色層と前記固体電解質層との間に、ニッケル酸化物以外の金属酸化物もしくは金属、またはニッケル酸化物以外の金属酸化物と金属との複合物を主成分として構成される透明性を有する中間層を配置してなり、

着色時の色が灰色を呈するエレクトロクロミック素子。

【請求項 2】

2 枚の板材の間に、第 1 の電極層、還元発色層、固体電解質層、酸化発色層、第 2 の電極層を積層配置し、前記 2 枚の板材および前記 2 層の電極層のうち、少なくとも一方側の板材および電極層の組み合わせが透明に構成されているエレクトロクロミック素子において、

前記還元発色層が酸化タングステンと酸化チタンを含有する材料で構成され、

前記酸化発色層がニッケル酸化物を含有する材料で構成され、

前記酸化発色層と前記固体電解質層との間に、ニッケル酸化物以外の金属酸化物もしくは金属、またはニッケル酸化物以外の金属酸化物と金属との複合物を主成分として構成される透明性を有する中間層を配置してなり、

着色時の色が灰色を呈するエレクトロクロミック素子。

【請求項 3】

前記 2 枚の板材および前記 2 層の電極層がいずれも透明に構成され、素子全体が厚み方向に透明に構成されてなり、デジタルカメラの撮像素子の光軸上に露出調整素子として配置されている請求項 2 記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 4】

前記 2 枚の板材および前記 2 層の電極層のうち、一方側の板材および電極層の

組み合わせが透明に構成され、他方側の電極層が金属反射膜で構成されてなり、反射率可変ミラーを構成している請求項 2 記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 5】

基材と、  
該基材の上に固定形成された第 1 の電極層と、  
該第 1 の電極膜の上に固定形成された酸化または還元発色層と、  
該酸化または還元発色層の上に固定形成された固体電解質層と、  
該固体電解質層の上に固定形成された還元または酸化発色層と、  
該還元または酸化発色層の上に固定形成された第 2 の電極層と  
を具備し、前記第 1、第 2 の電極層の少なくとも一方が透明に構成されているエレクトロクロミック素子において、  
前記還元発色層が酸化タングステンと酸化チタンを含有する材料で構成され、  
前記酸化発色層がニッケル酸化物を含有する材料で構成され、  
前記酸化発色層と前記固体電解質層との間に、ニッケル酸化物以外の金属酸化物もしくは金属、またはニッケル酸化物以外の金属酸化物と金属との複合物で構成される透明性を有する中間層を配置してなり、  
着色時の色が灰色を呈するエレクトロクロミック素子。

【請求項 6】

前記基材が透明板状部材で構成され、前記第 1、第 2 の電極層が透明電極膜で構成され、前記第 2 の電極層の上に透明封止樹脂を介して透明板状封止部材が接合され、素子全体が厚み方向に透明に構成されてなり、デジタルカメラの撮像素子の光軸上に露出調整素子として配置されている請求項 5 記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 7】

前記基材が透明板状部材で構成され、前記第 1 の電極層が透明電極膜で構成され、前記第 2 の電極層が金属反射膜で構成され、該第 2 の電極層の上に封止樹脂を介して封止部材が接合されてなり、前記基材側を表面側とする反射率可変ミラーを構成している請求項 5 記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 8】

前記還元発色層は酸化タングステンと酸化チタンを主成分として構成される、混合物の膜であり、または、酸化タングステンが主成分で酸化チタンが添加されている混合物の膜であり、前記酸化発色層はニッケル酸化物を主成分として構成される膜である請求項 1 から 7 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 9】

前記還元発色層に含まれるタングステン原子の原子数がチタン原子の原子数よりも多い請求項 1 から 8 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 10】

前記還元発色層に含まれるタングステン原子とチタン原子の原子数の合計値に対するチタン原子数の割合が 5 ～ 40 %、好ましくは 20 ～ 30 % である請求項 9 記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 11】

前記酸化タングstenは  $WO_3$  が主成分であり、前記酸化チタンは  $TiO_2$  が主成分であり、前記ニッケル酸化物は  $NiO$  が主成分である請求項 1 から 10 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 12】

前記ニッケル酸化物は  $Ni(OH)_2$  を含有する請求項 1 から 11 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

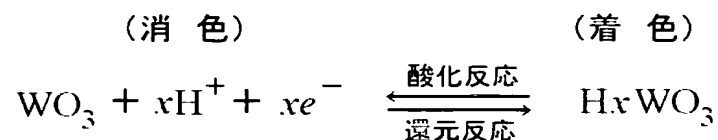
【請求項 13】

前記還元発色層はアモルファスであり、前記酸化発色層は結晶または微結晶またはアモルファスである請求項 1 から 12 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 14】

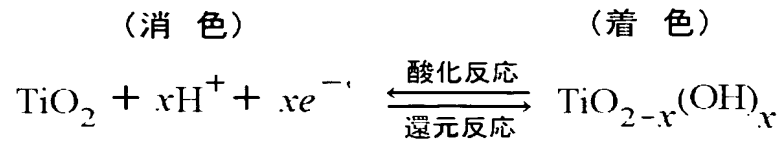
前記還元発色層は、電圧の印加により、少なくとも

【化 1】



および

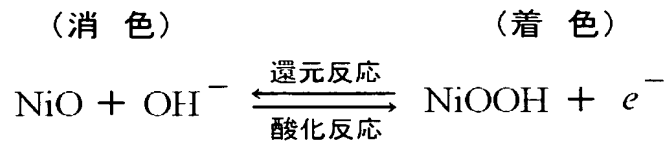
## 【化2】



で示される反応を呈し、

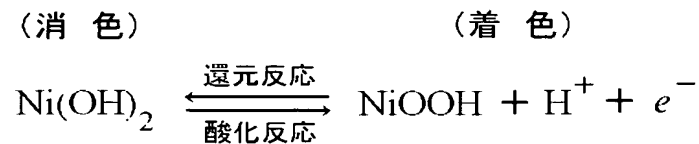
前記酸化発色層は、電圧の印加により、少なくとも

## 【化3】



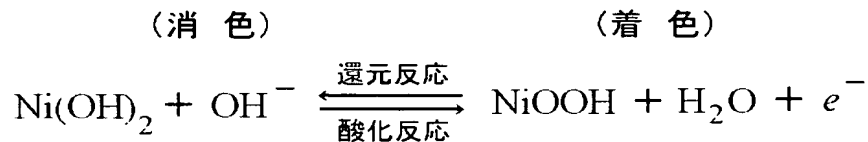
または

## 【化4】



または

## 【化5】



で示される反応を呈する請求項1から13のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

## 【請求項15】

前記還元発色層は $\text{WO}_3$ および $\text{TiO}_2$ をそれぞれ出発材料とする二元蒸着により形成される膜の成分を含み、前記酸化発色層は $\text{NiO}$ を出発材料とする蒸着により形成される膜の成分を含む請求項1から14のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

## 【請求項16】

着色時の印加電圧のピーク値が、両電極とも透明電極膜を使用した素子の場合

は 1.75 V 以上、より好ましくは 2 V 以上、3 V 以下、一方の電極に透明電極膜を使用し他方の電極に電極兼反射膜を使用した素子の場合は 1 V 以上、1.8 V 以下である請求項 1 から 15 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 17】

消色時の色が無彩色を呈する請求項 1 から 16 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 18】

前記中間層を構成する金属酸化物が、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$  のいずれか 1 つ、または 2 つ以上の複合物を主成分とする請求項 1 から 17 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 19】

前記中間層を構成する金属酸化物が電気伝導性金属酸化物を主成分とする請求項 1 から 17 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 20】

前記中間層を構成する金属が、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Pd}$  のいずれか 1 つ、または 2 つ以上の複合物を主成分とする請求項 1 から 19 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 21】

前記中間層が、ニッケル酸化物を含まないか、あるいは含むとしてもその含有量が該中間層を構成する主成分に対する重量比で 0.02 未満、より好ましくは 0.01 以下である請求項 1 から 20 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 22】

ニッケル酸化物を含有する材料で構成された酸化発色層と、固体電解質層との間に、金属、またはニッケル酸化物以外の金属酸化物と金属との複合物を主成分として構成される透明性を有する中間層を配置してなるエレクトロクロミック素子。

【請求項 23】



前記中間層が、ニッケル酸化物を含まないか、あるいは含むとしてもその含有量が該中間層を構成する主成分に対する重量比で 0. 0 2 未満、より好ましくは 0. 0 1 以下である請求項 2 2 記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 2 4】

前記中間層を構成する金属が、A g、A u、C r、A l、P d のいずれか 1 つ、または 2 つ以上の複合物を主成分とする請求項 2 2 または 2 3 記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 2 5】

ニッケル酸化物を含有する材料で構成された酸化発色層と、固体電解質層との間に、ニッケル酸化物以外の金属酸化物を主成分として構成される透明性を有する中間層を配置してなり、

前記中間層が、ニッケル酸化物を含まないか、あるいは含むとしてもその含有量が該中間層を構成する主成分に対する重量比で 0. 0 2 未満、より好ましくは 0. 0 1 以下であるエレクトロクロミック素子。

【請求項 2 6】

前記中間層を構成する金属酸化物が、S n O<sub>2</sub>、Z n O、I n<sub>2</sub> O<sub>3</sub>、I T O、A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>、S i O<sub>2</sub>、T i O<sub>2</sub>、S b<sub>2</sub> O<sub>5</sub>、Z r O<sub>2</sub> のいずれか 1 つ、または 2 つ以上の複合物を主成分とする請求項 2 2 から 2 5 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 2 7】

前記中間層を構成する金属酸化物が電気伝導性金属酸化物を主成分とする請求項 2 2 から 2 5 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 2 8】

前記酸化発色層はニッケル酸化物を主成分として構成される膜である請求項 2 2 から 2 7 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 2 9】

前記酸化発色層に含まれるニッケル酸化物は N i O が主成分である請求項 2 2 から 2 8 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 3 0】

前記中間層を構成する金属酸化物が  $\text{SnO}_2$  であり、その膜厚が 70 nm 未満である請求項 1 から 29 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 31】

前記固体電解質層が  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を主成分として構成される請求項 1 から 30 のいずれかに記載のエレクトロクロミック素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、エレクトロクロミック（以下「EC」）素子に関し、酸化発色層をニッケル酸化物を含有する材料で構成し、電解質層を固体電解質で構成した場合の、着消色の繰り返しによる特性劣化を抑制したものである。

【0002】

【従来の技術】

EC素子は、EC現象を利用して着色、消色を可逆的に行う素子であって、防眩ミラー、調光ガラス、表示素子等に利用される。従来のEC素子の積層断面構造例を図2に示す。これは素子全体を透明に構成したものである。透明ガラス基板10の上に下部電極膜を構成するITO（Indium Tin Oxide）透明電極膜12が成膜され、その上に、酸化発色層を構成する酸化イリジウム・酸化スズ混合膜14、固体電解質層を構成する酸化タンタル膜16、還元発色層を構成する酸化タングステン膜18、上部電極膜を構成するITO透明電極膜20が順次積層成膜されている。下部ITO透明電極膜12の一端部には予めレーザーエッチングにより分割線22が形成されて、該一端部の領域12aが電氣的に分離されている。上部ITO透明電極膜20の一端部はこの下部ITO透明電極膜12の分離された領域12aに電氣的に接続されている。基板10の両端部には、電極取り出し用クリップ電極24、26が装着されている。クリップ電極24は下部ITO透明電極膜12に電氣的に接続され、クリップ電極26は上部ITO透明電極膜20に電氣的に接続されている。上部ITO透明電極膜20の上には透明封止樹脂28が塗布され、そこに透明封止部材30として透明ガラス板が接着され、積層膜全体が封止されている。以上の構成によれば、クリップ電

極 24 側を正極性、クリップ電極 26 側を負極性にして電圧を印加すると酸化発色層 14 および還元発色層 18 がともに着色し、逆電圧を印加する（あるいは短絡する）と両発色層 14, 18 がともに消色する。

### 【0003】

前記従来の EC 素子における酸化イリジウム・酸化スズ混合膜 14 および酸化タングステン膜 18 の着色時色はともに青色であり、素子全体としての着色時色も青色であった。このため、色を重視する（つまり、該 EC 素子を通して得られる影像に色相の変化が生じることを嫌う）用途には使用することができなかった。例えば、現行のデジタルカメラは、ND (Neutral Density) フィルタを内蔵し、入射光量が大きいときに、該 ND フィルタをモータ駆動で CCD (Charge Coupled Device) 等の撮像素子の前面に移動させて減光するように構成されている。この ND フィルタを EC 素子で置き換えて減光できれば、モータ駆動が不要となるので、デジタルカメラの小型化および省電力化が図れる。ところが、前記従来の EC 素子は着色時色が青色で、撮られた像の色も青みがかかり、ホワイトバランスも取り難いため、この EC 素子を ND フィルタの代わりに使うことはできなかった。

### 【0004】

本出願人は、上述の点に鑑みて、灰色の着色時色（着色時の色）を実現した EC 素子の特願 2002-251856 にて提案した。その技術について、該特許出願の明細書および図面の記載を引用して説明する。該特許出願に開示されている EC 素子を図 3 に示す。図 2 の従来構造と共通する部分には同一の符号を用いる。透明ガラス基板 10 の上に下部電極膜を構成する ITO 透明電極膜 12 が成膜され、その上に、酸化発色層を構成するニッケル酸化物膜 32、固体電解質層を構成する酸化タンタル膜 16、還元発色層を構成する酸化タングステンと酸化チタンの混合膜 34、上部電極膜を構成する ITO 透明電極膜 20 が順次積層成膜されている。下部 ITO 透明電極膜 12 の一端部には予めレーザエッチングにより分割線 22 が形成されて、該一端部の領域 12a が電氣的に分離されている。上部 ITO 透明電極膜 20 の一端部はこの下部 ITO 透明電極膜 12 の分離された領域 12a に電氣的に接続されている。基板 10 の両端部には、電極取り出

し用クリップ電極 24, 26 が装着されている。クリップ電極 24 は下部 ITO 透明電極膜 12 に電氣的に接続され、クリップ電極 26 は上部 ITO 透明電極膜 20 に電氣的に接続されている。上部 ITO 透明電極膜 12 の上には透明液状封止樹脂 28 が塗布され、そこに透明封止部材 30 として透明ガラス板が接着され、該液状封止樹脂 28 が硬化されて、積層膜全体を封止している。以上の構成により、図 3 の EC 素子は全体が厚み方向に透明に構成されている。

#### 【0005】

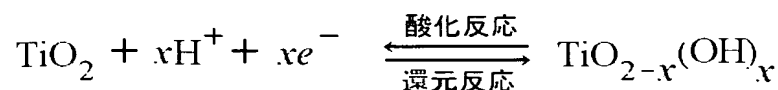
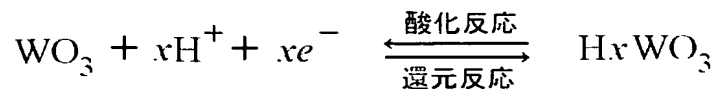
図 3 の EC 素子によれば、クリップ電極 24 側を正極性、クリップ電極 26 側を負極性にして電圧を印加すると酸化発色層 32 および還元発色層 34 がともに着色し、逆電圧を印加する（あるいは短絡する）と両発色層 32, 34 がともに消色する。着色および消色時の各層の化学反応は例えば次式のとおりである。

## 【化6】

(消色)

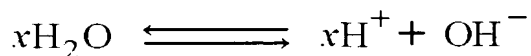
(着色)

〔還元発色層〕

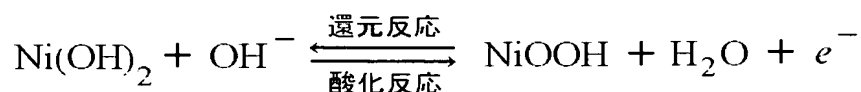
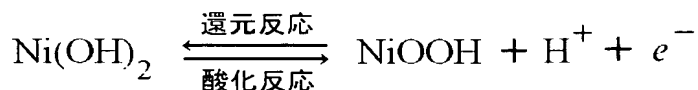
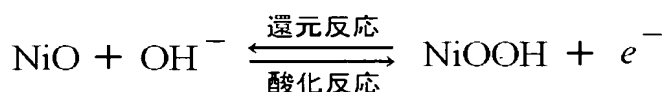


〔固体電解質層〕

膜中に微量含まれる水分の反応



〔酸化発色層〕



## 【0006】

図3のEC素子の製造工程の一例を順を追って説明する。

(1) ITO透明電極膜12が成膜された透明ガラス基板10を用意し、所望の形状にカットする。あるいは、所望の形状にカットされた透明ガラス基板10を用意し、ITO透明電極膜12を成膜する。

(2) 透明ガラス基板10をレーザエッチングして分割線22を形成する。

(3) 基板10を真空蒸着装置の真空チャンバー内に收容し、NiOまたはNiを蒸着材料(出発材料)とする真空蒸着法により、ニッケル酸化物膜32を成膜する。Niを蒸着材料とする場合は、蒸発したNiが真空チャンバー内の酸素と化合してニッケル酸化物となる。

(4) 続けて、 $Ta_2O_5$  を蒸着材料とする真空蒸着法（正確には、高周波を印加したイオンプレーティング法）により、酸化タンタル膜 16 を成膜する。

(5) 続けて、 $WO_3$  および  $TiO_2$  をそれぞれ蒸着材料とする二元真空蒸着法により、酸化タングステン・酸化チタン混合膜 34 を成膜する。この二元真空蒸着を行う際の真空蒸着装置内における各要素の配置例を図 4 に示す。回転する基板ホルダ 11 の下面には酸化タンタル膜 16 まで成膜された複数の基板 10 が成膜面を下に向けて保持されている。基板ホルダ 11 の下方には、るつぼ 13, 15 が配置されている。るつぼ 13 には、蒸着材料 17 として  $WO_3$  が収容されている。るつぼ 15 には、蒸着材料 19 として  $TiO_2$  が収容されている。蒸着材料 17, 19 は電子ビーム 21, 23 が当てられてそれぞれ加熱され、蒸発する。蒸発した蒸着材料 17, 19 は上昇し、混合されて基板 10 に堆積し、酸化タングステン・酸化チタン混合膜 34 を形成する。るつぼ 13, 15 の斜め上方には、膜厚計として水晶振動子 25, 27 がそれぞれ配置されている。水晶振動子 25 の振動周波数の変化により、蒸着材料 17 の蒸発速度が監視される。水晶振動子 27 の振動周波数の変化により、蒸着材料 19 の蒸発速度が監視される。これら監視される蒸発材料 17, 19 の蒸発速度に応じて電子ビーム 21, 23 の出力を調整することにより、酸化タングステン・酸化チタン混合膜 34 の酸化タングステンと酸化チタンの混合比が所定値に調整される。なお、以上の一連の成膜工程 (3) ~ (5) は、基板 10 を基板ホルダ 11 に保持したまま真空チャンバーの外に取り出さずに、蒸発源および成膜条件を順次切り換えながら連続的にして行うことができる。

(6) 基板 10 を真空チャンバーから一旦取り出し、マスクパターンを換えて再び真空チャンバー内に収容し、ITO を蒸着材料とする真空蒸着法（正確には、高周波を印加したイオンプレーティング法）により、上部 ITO 透明電極膜 20 を成膜する。なお、以上の成膜工程 (3) ~ (6) のうち、工程 (4) の酸化タンタル膜 16 の成膜を 600 W の高周波を印加したイオンプレーティング法により行い、工程 (6) の上部 ITO 透明電極膜 20 を 400 W の高周波を印加したイオンプレーティング法により行った。他の工程 (3)、(5) は、高周波を印加しないで行った。なお、工程 (3) のニッケル酸化物膜 32 の成膜を、NiO

ペレットを出発材料として高周波を印加したイオンプレーティング法により行ったところ、初めから着色したニッケル酸化物膜が成膜された。しかし、EC素子として完成した後に消色電圧を印加したところ、きれいに消色し、特性的にも高周波を印加しないで作製したものと同等の特性を示した。したがって、工程(3)のニッケル酸化物膜32の成膜は高周波を印加して行うこともできる。

(7) 成膜工程が終了したら、基板10を真空チャンバーから取り出し、クリップ電極24、26を装着する。

(8) 透明液状封止樹脂28を塗布し、封止部材30として透明ガラス板を接着し、該液状封止樹脂28を硬化させて完成する。

#### 【0007】

以上の製造工程により製造した図3のEC素子の測定特性を説明する。なお、この測定では、約4cm角のサンプルを使用した。各層の膜厚は、ITO透明電極膜12:約250nm、ニッケル酸化物膜32:約100nm、酸化タンタル膜16:約600nm、酸化タングステン・酸化チタン混合膜34:約500nm、ITO透明電極膜20:約250nmとした。また、ニッケル酸化物膜32、酸化タンタル膜16、酸化タングステン・酸化チタン混合膜34の成膜条件は次のとおりとした。ニッケル酸化物膜32は、純度99.9%以上のNiOを蒸着材料として使用し、基板温度120℃、酸素分圧 $3 \times 10^{-4}$  Torr、成膜速度0.75nm/秒で成膜した。酸化タンタル膜16は、純度99.9%以上のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を蒸着材料として使用し、基板温度120℃、酸素分圧 $3 \times 10^{-4}$  Torr、成膜速度0.67nm/秒で成膜した。酸化タングステン・酸化チタン混合膜34は、いずれも純度99.9%以上のWO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>を蒸着材料として使用し、基板温度120℃、酸素分圧 $1.6 \times 10^{-4}$  Torrで成膜した。なお、WO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>の蒸発速度比は実現しようとする酸化タングステンと酸化チタンの混合比に応じて設定する。例えば、酸化タングステン・酸化チタン混合膜34に含まれるタングステン原子とチタン原子の原子数の合計値に対するチタン原子数の割合(at%:原子百分率)をW:Ti=72:28とする混合比に設定する場合は、WO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>の蒸発速度比(水晶振動子25,27で計測される膜厚増大速度比)を約3:2に設定した。

## 【0008】

製造されたEC素子のニッケル酸化物膜32は結晶（多結晶）であった。酸化タングステン・酸化チタン混合膜34はアモルファスであった。NiOの蒸着過程でNiOの一部が他のニッケル酸化物 {Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiOOH等} に変化している可能性があるが、いずれにしてもニッケル酸化物膜32はNiOが主成分であると考えられる。同様に、WO<sub>3</sub>およびTiO<sub>2</sub>の二元蒸着過程でWO<sub>3</sub>の一部が他の酸化タングステン（タングステン酸化物）に変化し、TiO<sub>2</sub>の一部が他の酸化チタン（チタン酸化物）に変化している可能性があるが、いずれにしても酸化タングステン・酸化チタン混合膜34はWO<sub>3</sub>・TiO<sub>2</sub>混合物が主成分であると考えられる。なお、ニッケル酸化物膜32は、結晶、微結晶、アモルファスのいずれの状態であってもEC現象を呈するものと考えられる。酸化タングステン・酸化チタン混合膜34は結晶化させると着消色の効率が下がるので、アモルファスが望ましいと考えられる。

## 【0009】

図3のEC素子において還元発色層34の酸化タングステンと酸化チタンの混合比を様々に変化させた場合の分光透過率特性を図5に示す。図5に示されているTiの比率の数値（at%）は、X線光電子分光法（ESCA）で測定される、酸化タングステン・酸化チタン混合膜34に含まれるタングステン原子とチタン原子の原子数の合計値に対するチタン原子数の割合を示したものである。なお、図5の測定では、着色時は、印加電圧を2.0Vとし、90秒印加した後の特性を測定した。また、消色時は、消色電圧を-2.0Vとし、90秒印加した後の特性を測定した。図5によれば、着色時は酸化タングステンと酸化チタンの混合比によって分光特性の特に長波長側が変化し、TiO<sub>2</sub>が少なくなるほど長波長側のレベルが下がって青みが強くなり、TiO<sub>2</sub>が多くなるほど長波長側のレベルが上がって青みが少なくなっていくことがわかる。そして、チタン原子数の比率が5～40at%（つまり、WとTiの原子数の比率が、W:Ti=95:5乃至60:40）の範囲では灰色を示した。特に、チタン原子数の比率が20～30at%（つまり、WとTiの原子数の比率が、W:Ti=80:20乃至70:30）の範囲で分光特性が可視領域（400～800nm）で平坦に近く



なり、ほぼ純粋な灰色が得られた。なお、消色時は  $TiO_2$  の混合比による分光特性の違いは少なく、人間の視感度のピーク位置（波長 550 nm）での透過率はいずれも 80% 以上（可視光域全体での平均透過率は約 80%）得られ、無彩色ではほぼ透明の透過色を得られた。

#### 【0010】

次に、図 3 の EC 素子において着色電圧を様々に変化させた場合の分光透過率特性および消色電圧を印加したときの分光透過率特性を図 6 に示す。なお、図 6 の測定では、酸化タングステン・酸化チタン混合膜 34 に含まれるチタン原子数の比率を 28 at%（W と Ti の原子数の比率が、 $W:Ti = 72:28$ ）とした。また、着色時は、着色電圧を 90 秒印加した後の特性を測定した。消色時は、消色電圧を -1.5 V とし、90 秒印加した後の特性を測定した。図 6 によれば、着色時は、着色電圧が高いほど透過率が低くなりかつ特性が可視領域で平坦になって青みが少なくなってくることがわかる。そして、着色電圧が 1.75 V より高くなると濃い着色時色を得られた。特に、着色電圧が 2 V 以上では、透過率が可視領域のほぼ全域で 10% 近くまたはそれ以下まで下がり、特性がより平坦化されて、ほぼ純粋な灰色が得られた。したがって、着色時の印加電圧のピーク値は、1.75 V 以上、より好ましくは 2 V 以上で、耐圧以下とするのが望ましい。消色時の特性も、可視領域で比較的平坦であり、無彩色ではほぼ透明の透過色を得られた。消色時の透過率は人間の視感度のピーク位置で 80% 以上得られた。

#### 【0011】

なお、その後の実験によれば、着色時の印加電圧のピーク値は 3 V 以下とするのが望ましいことがわかった。すなわち、3 V 以上では、着消色の繰り返しに対する耐久性が低下した。また、以上は両電極とも ITO 透明電極膜を使用した透過型素子（厚み方向に透明に構成されている EC 素子）の場合であって、一方の電極に ITO 透明電極膜を使用し他方の電極に電極兼用反射膜を使用した反射型素子（ミラーとして構成されている EC 素子）の場合は着色時の印加電圧のピーク値は透過型素子の場合よりも低くすることが望ましいことがわかった。すなわち、電極兼用反射膜を形成した反射型素子の場合は、着色時の印加電圧を 2 V と

したところ、数十回の着消色で壊れてしまった。その原因は現時点では明らかではないが、ITO透明電極膜に比べて電極兼用反射膜（Al膜）は電気抵抗が低いため、EC膜自体にかかる電圧が高くなることが1つの原因として推測される。実験によれば、電極兼用反射膜（Al膜）を使用した反射型素子の場合、着色時の印加電圧のピーク値は、1V以上、1.8V以下が望ましいことがわかった。

#### 【0012】

次に、図3のEC素子において着色電圧を様々に変化させた場合の着色時の応答速度特性を図7に示す。なお、図7の測定では、酸化タングステン・酸化チタン混合膜34に含まれるチタン原子数の比率を28at%とした。また、透過率は人間の視感度のピーク位置（波長550nm）での値を測定した。図7によれば、応答速度特性は素子の面積によって異なり、素子面積が小さいほど速く、素子面積が大きいほど遅くなる。カメラ用露出調整素子として使用する場合は、素子面積は比較的小面積で済み、1.75V以上の着色電圧であれば、比較的瞬時に濃い着色濃度まで到達する。

#### 【0013】

次に、図3のEC素子と図2の従来のEC素子の分光透過率特性の違いを図8に示す。なお、図8の測定では、図3のEC素子は、酸化タングステン・酸化チタン混合膜34に含まれるチタン原子数の比率を28at%とした。着色電圧は、図3のEC素子は2.0V、図2の従来のEC素子は1.5Vとし、いずれも30秒印加した。消色電圧は、いずれも-1.5Vとし、30秒印加した。図8によれば、着色時の透過色は、図2の従来のEC素子は青みが非常に強いのにに対し、図3のEC素子は特性が可視領域で平坦で、灰色が得られた。また、消色時の透過色は、図2の従来のEC素子は、黄色付近のレベルが高いので、黄色みがかかった色となるのにに対し、図3のEC素子は無彩色でほぼ透明であった。また、図3のEC素子は、着色時の透過率が可視領域のほぼ全域で約20%、消色時の透過率が人間の視感度のピーク位置で約80%であった。この透過率80%という数値は、図2の従来のEC素子に比べて高く、見た目にも該従来のEC素子に比べて透明度が高かった。

## 【0014】

なお、図2の従来構造において、酸化発色層14の材料をニッケル酸化物（NiOが主成分）に変えただけでは灰色の着色時色は得られなかった。また、還元発色層18の材料を酸化タングステン・酸化チタン混合物（ $WO_3 \cdot TiO_2$ 混合物が主成分）に変えただけでも灰色の着色時色は得られなかった。酸化発色層14の材料をニッケル酸化物（NiOが主成分）に変え、かつ還元発色層18の材料を酸化タングステン・酸化チタン混合物（ $WO_3 \cdot TiO_2$ 混合物が主成分）に変えたら、灰色の着色時色が得られた。

## 【0015】

以上のように、図3のEC素子は、着色時には灰色の透過色が得られ、消色時には無彩色でほぼ透明の透過色が得られるので、EC素子を通して得られる影像に色相の変化が生じることを嫌う用途に特に好適である。図3のEC素子をデジタルカメラ（スチルカメラ、ビデオカメラ等）に使用する場合の光学系の主要部の配置例を図9に模式的に示す。レンズ36からCCD等の撮像素子42に至る光軸上に、モータ駆動によるメカ式絞り38および図3のEC素子によるNDフィルタ40が順次配列されている。EC素子NDフィルタ40は固定的に配置されている。別途搭載されている測光素子で測光される被写体の輝度が所定値以内のときはEC素子NDフィルタ40は消色されている。消色時はEC素子NDフィルタ40の可視光域平均透過率が約80%あるので、露出不足となることはない。また、透過色は無彩色でほぼ透明なので、撮影された画像が青みがかかることはなく、ホワイトバランスも取り易い。被写体輝度が所定値よりも大きくなり、絞り38では適切な露出調整ができなくなると、EC素子NDフィルタ40に所定の着色電圧（例えば2.0V）を印加し着色状態にして減光する。着色時はEC素子NDフィルタ40の可視光域平均透過率が約20%であり、十分に減光することができる。また、透過色は灰色なので色再現性がよく、撮影された画像が青みがかかることはない。その後被写体輝度が所定値よりも低下したら、EC素子NDフィルタ40に所定の消色電圧を印加（または両電極間を短絡）して、消色状態にする。このように、従来のモータ駆動式NDフィルタをEC素子NDフィルタ40で置き換えることにより、メカ構成が簡単になり、カメラの小型化、デ

ザイン性向上、軽量化が図れる。また、モータ駆動が不要なので、省電力化が図れる。また、E C 素子 N D フィルタ 4 0 は着脱が不要であり、着脱操作の手間がかからない。また、E C 素子 N D フィルタ 4 0 は 1 眼レフカメラにも内蔵することができる。また、E C 素子 N D フィルタ 4 0 は全固体型なので、破損した場合の液の漏出等の問題がない。

#### 【0 0 1 6】

なお、以上の例では E C 素子 N D フィルタ 4 0 の着色量の調整を着色、消色の 1 段階（オン／オフ）切り換え式にしたが、着色電圧の調整により 2 段階以上の切り換え式あるいは無段階切り換え式にして、着色量を 2 段階以上または無段階に調整する（着色電圧のピーク値を、例えば 1. 7 5 V 以上、より好ましくは 2 V 以上、3 V 以下とする。）こともできる。そしてそのように構成した場合は、E C 素子 N D フィルタ 4 0 で絞りの機能を兼ねてメカ式絞り 3 8 を無くすことも可能になり、メカ構成をより簡単にすることができる。

#### 【0 0 1 7】

なお、図 3 の E C 素子はデジタルカメラだけでなくフィルム式カメラの露出調整素子として用いることもできる。また、図 3 の E C 素子は、サングラス、調光ガラス、サンルーフ等に用いることもできる。

#### 【0 0 1 8】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者のその後の研究によれば、特願 2 0 0 2 - 2 5 1 8 5 6 に開示の E C 素子が、着消色を繰り返すと比較的早期に着色が薄くなるとともに応答性が劣化することがわかった。この着消色の繰り返しによる特性劣化が、どのような化学反応に基づいて生じているかは定かでないが、ニッケル酸化物と固体電解質の界面で、ニッケル酸化物または固体電解質に何らかの劣化が生じているものと考えられる。

#### 【0 0 1 9】

この発明は、上述の点に鑑みてなされたもので、酸化発色層をニッケル酸化物で構成し電解質を固体電解質で構成した E C 素子において、着消色の繰り返しに対する耐久性を向上させることを目的とする。

## 【0 0 2 0】

## 【課題を解決するための手段】

この発明は、特願 2 0 0 2 - 2 5 1 8 5 6 に開示の E C 素子について、着消色の繰り返しに対する耐久性を向上させることができるものである。すなわち、この発明は、還元発色層と酸化発色層を固体電解質層を挟んで対向配置した構造を有する E C 素子において、前記還元発色層が酸化タングステンと酸化チタンを含有する材料で構成され、前記酸化発色層がニッケル酸化物を含有する材料で構成され、前記酸化発色層と前記固体電解質層との間に、ニッケル酸化物以外の金属酸化物もしくは金属、またはニッケル酸化物以外の金属酸化物と金属との複合物（ニッケル酸化物以外の金属酸化物と金属の積層体、混合物等）を主成分として構成される透明性を有する中間層を配置してなり、着色時の色が灰色（分光特性が可視光域でほぼ平坦な純粋な灰色に限らず、人間の目で見ても灰色と認識できる程度のものを含む。この明細書全体を通じて同じ。）を呈するものである。この発明によれば、還元発色層を酸化タングステンと酸化チタンを含有する材料で構成し、酸化発色層をニッケル酸化物を含有する材料で構成することにより、灰色の着色時色が得られる。また、無彩色（分光特性が可視光域でほぼ平坦な純粋な無彩色に限らず、人間の目で見ても無彩色と認識できる程度のものを含む。この明細書全体を通じて同じ。）でほぼ透明な消色時色（消色時の色）も容易に得られる。また、中間層を設けることにより、中間層がない場合に比べて着消色の繰り返しに対する耐久性を向上させることができる。これは、中間層を設けることにより、酸化発色層と固体電解質層との間の直接的なイオンのやりとりが妨げられたことによるものと推測される。

## 【0 0 2 1】

この発明は、2 枚の板材の間に、第 1 の電極層、還元発色層、固体電解質層、酸化発色層、第 2 の電極層を積層配置し、前記 2 枚の板材および前記 2 層の電極層のうち、少なくとも一方側の板材および電極層の組み合わせが透明に構成されている E C 素子において、前記還元発色層が酸化タングステンと酸化チタンを含有する材料で構成され、前記酸化発色層がニッケル酸化物を含有する材料で構成され、前記酸化発色層と前記固体電解質層との間に、ニッケル酸化物以外の金属

酸化物もしくは金属、またはニッケル酸化物以外の金属酸化物と金属との複合物を主成分として構成される透明性を有する中間層を配置してなり、着色時の色が灰色を呈するものである。このEC素子は、例えば、前記2枚の板材および前記2層の電極層をいずれも透明に構成し、素子全体を厚み方向に透明に構成して、デジタルカメラの撮像素子の光軸上に配置する露出調整素子として構成することができる。また、前記2枚の板材および前記2層の電極層のうち、一方側の板材および電極層の組み合わせを透明に構成し、他方側の電極層を金属反射膜で構成して、反射率可変ミラーを構成することができる。

#### 【0022】

この発明は、基材と、該基材の上に固定形成された第1の電極層と、該第1の電極膜の上に固定形成された酸化または還元発色層と、該酸化または還元発色層の上に固定形成された固体電解質層と、該固体電解質層の上に固定形成された還元または酸化発色層と、該還元または酸化発色層の上に固定形成された第2の電極層とを具備し、前記第1、第2の電極層の少なくとも一方が透明に構成されているEC素子において、前記還元発色層が酸化タングステンと酸化チタンを含有する材料で構成され、前記酸化発色層がニッケル酸化物を含有する材料で構成され、前記酸化発色層と前記固体電解質層との間に、ニッケル酸化物以外の金属酸化物もしくは金属、またはニッケル酸化物以外の金属酸化物と金属との複合物で構成される透明性を有する中間層を配置してなり、着色時の色が灰色を呈するものである。これによれば、着消色の繰り返しに対する耐久性を向上させた全固体型EC素子が構成される。固体電解質層は無機材料で構成する場合は、例えばTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を主成分として構成することができる。この全固体型EC素子は、例えば次のような様々な用途に適用することができる。

#### 【0023】

##### (a) 調光素子

前記基材を透明ガラス板等の透明板状部材で構成し、前記第1、第2の電極層をITO等の透明電極膜で構成し、前記第2の電極層の上に透明封止樹脂を介して透明ガラス板等の透明板状封止部材を接合し、素子全体を厚み方向に透明に構成する。これにより、灰色の着色時色を呈する調光素子（透過率可変素子）が構

成される。この調光素子は、例えばカメラ用露出調整素子（NDフィルタ、絞り等）、サングラス、調光ガラス、サンルーフ等として構成することができる。いずれの場合も透過光の色を変えずに光の強さを調整することができる。

#### 【 0 0 2 4 】

##### （b）反射率可変ミラー

前記基材を透明ガラス板等の透明板状部材で構成し、前記第 1 の電極層を I T O 等の透明電極膜で構成し、前記第 2 の電極層を金属反射膜で構成し、該第 2 の電極層の上に封止樹脂を介して封止部材を接合する。これにより、前記基材側が表面側で、灰色の着色時色を呈する反射率可変ミラーが構成される。

あるいは、前記第 1 の電極層を金属反射膜で構成し、前記第 2 の電極層を I T O 等の透明電極膜で構成し、該第 2 の電極層の上に透明封止樹脂を介して透明ガラス板等の透明板状封止部材を接合する。これにより、前記透明板状封止部材側が表面側で、灰色の着色時色を呈する反射率可変ミラーが構成される。

#### 【 0 0 2 5 】

##### （c）表示素子

前記基材を透明ガラス板等の透明板状部材で構成し、前記第 1、第 2 の電極層を I T O 等の透明電極膜で構成し、前記第 2 の電極層の上に透明封止樹脂を介して白色ガラス板等の不透明背景部材を接合する。これにより、前記基材側が表面側で、灰色の表示色を呈する表示素子が構成される。

あるいは、前記基材を白色ガラス板等の不透明背景部材で構成し、前記第 1、第 2 の電極層を I T O 等の透明電極膜で構成し、前記第 2 の電極層の上に透明封止樹脂を介して透明ガラス板等の透明板状封止部材を接合する。これにより、前記透明板状封止部材側が表面側で、灰色の表示色を呈する表示素子が構成される。

#### 【 0 0 2 6 】

また、この発明はさらに、特願 2 0 0 2 - 2 5 1 8 5 6 に開示の E C 素子に限らず、酸化発色層をニッケル酸化物で構成し電解質を固体電解質で構成した各種 E C 素子（灰色の着色時色を呈するものに限らない。）に広く適用できるものである。すなわち、この発明は、ニッケル酸化物を含有する材料で構成された酸化

発色層と、固体電解質層との間に、ニッケル酸化物以外の金属酸化物もしくは金属、またはニッケル酸化物以外の金属酸化物と金属との複合物を主成分として構成される透明性を有する中間層を配置してなるものである。これによれば、中間層を設けることにより、中間層がない場合に比べて着消色の繰り返しに対する耐久性を向上させることができる。

#### 【0027】

なお、酸化発色層と固体電解質層との間に中間層を配置して着消色の繰り返しに対する耐久性の向上を図ったEC素子の先行技術として特開平9-152634に記載のものがある。これは、中間層を「酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物とからなる層」で構成したものである。同先行技術文献には、「酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物の重量比は、 $0.02 \leq (\text{酸化発色性エレクトロクロミック物質} / \text{金属酸化物}) \leq 1$ であることが好ましい。重量比が1よりも大きくなると吸光度が大きくなり、重量比が0.02よりも小さくなると着色速度が遅くなるとともに耐久性が悪くなる。」との記載がある。発明者の実験によれば、後述するように、酸化発色層をニッケル酸化物を含有する材料で構成した場合には、この先行技術文献の記載に反し、中間層にニッケル酸化物を含まない方が着消色の繰り返しに対する耐久性が高められることがわかった。したがって、この発明では、中間層は、ニッケル酸化物を含まないか、あるいは含むとしてもその含有量が該中間層を構成する主成分に対する重量比で0.02未満とするのが好ましく、0.01以下とするのがより好ましい。

#### 【0028】

この発明において、前記固体電解質層は、例えば $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を主成分として構成することができる。また、前記中間層を構成する材料としては、例えば、透明で（金属であっても膜厚が薄ければ透明性が得られる。）かつ導電性または固体電解質の特性を持ち合わせるものなどを使用することができる。具体的には、前記中間層を構成する金属としては、例えばAg、Au、Cr、Al、Pdのいずれか1つ、または2つ以上の複合物（2つ以上の金属の積層体、混合物等）を主成分とすることができる。また、前記中間層を構成する金属酸化物としては、例えば $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、ITO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$



、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ のいずれか1つ、または2つ以上の複合物（2つ以上の金属酸化物の積層体、混合物等）を主成分とすることができる。また、前記酸化発色層はニッケル酸化物を主成分とする膜で構成することができる。また、前記酸化発色層に含まれるニッケル酸化物は $\text{NiO}$ を主成分とすることができる。前記中間層の膜厚は、材料によっても異なるので一概には言えないが、下限値は着消色の繰り返しによる特性劣化を抑制する効果が得られる膜厚であり、上限値は用途に応じて要求される透明性を阻害しない膜厚である。また、中間層が絶縁体の場合は、膜厚が厚くなると応答性が悪くなるので、用途に応じて要求される応答性を満たす膜厚にする。例えば、 $\text{SnO}_2$ の場合は、5 nm以上、70 nm未満とするのが望ましい。すなわち、5 nm未満では、着消色の繰り返しによる特性劣化を抑制する効果が薄れる。また、70 nm以上になると徐々に消色時の応答性が遅くなっていく。

#### 【0029】

##### 【発明の実施の形態】

##### （実施の形態1）

この発明のEC素子の実施の形態1を図1に示す。これは、前記図3の灰色の着色時色を呈するEC素子についてこの発明による耐久性向上対策を施したものである。図3と共通する部分には同一の符号を用いる。なお、特許請求の範囲に記載の事項のうち以下に説明がない事項については図3についてした説明がそのまま当てはまるので、図3についての説明を参照されたい。図1において、透明ガラス基板10の上に下部電極膜を構成するITO透明電極膜12が成膜され、その上に、酸化発色層を構成するニッケル酸化物膜32、中間層33、固体電解質層を構成する酸化タンタル膜16、還元発色層を構成する酸化タングステンと酸化チタンの混合膜34、上部電極膜を構成するITO透明電極膜20が順次積層成膜されている。

#### 【0030】

中間層33は、ニッケル酸化物以外の金属酸化物もしくは金属、またはニッケル酸化物以外の金属酸化物と金属との複合物を主成分として構成される透明性を有する薄膜で構成されている。中間層33は無色透明に近いものが望ましい。中

間層 33 を構成する金属酸化物としては、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$  等のいずれか 1 つ、または 2 つ以上の複合物を使用することができる。中間層 33 を構成する金属酸化物は  $\text{SnO}_2$  等の電気伝導性がある材料が好ましいと考えられるが、絶縁性の材料であっても薄く成膜すれば EC 現象を阻害しないので、使用することができる。中間層 33 を構成する金属としては、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Pd}$  等のいずれか 1 つ、または 2 つ以上の複合物を使用することができる。また、後述するように、中間層 33 は、酸化発色材料であるニッケル酸化物を含むと着消色の繰り返しに対する耐久性が低下するので、ニッケル酸化物を含まないか、あるいは含むとしてもその含有量が該中間層を構成する主成分に対する重量比で 0.02 未満とするのが好ましく、0.01 以下とするのがより好ましい。

#### 【0031】

下部 ITO 透明電極膜 12 の一端部には予めレーザエッチングにより分割線 22 が形成されて、該一端部の領域 12a が電氣的に分離されている。上部 ITO 透明電極膜 20 の一端部はこの下部 ITO 透明電極膜 12 の分離された領域 12a に電氣的に接続されている。基板 10 の両端部には、電極取り出し用クリップ電極 24、26 が装着されている。クリップ電極 24 は下部 ITO 透明電極膜 12 に電氣的に接続され、クリップ電極 26 は上部 ITO 透明電極膜 20 に電氣的に接続されている。上部 ITO 透明電極膜 20 の上には透明液状封止樹脂 28 が塗布され、そこに透明封止部材 30 として透明ガラス板が接着され、該液状封止樹脂 28 が硬化されて、積層膜全体を封止している。以上の構成により、図 1 の EC 素子は全体が厚み方向に透明に構成されている。

#### 【0032】

図 1 の EC 素子によれば、クリップ電極 24 側を正極性、クリップ電極 26 側を負極性にして電圧を印加すると酸化発色層 32 および還元発色層 34 がともに着色し、逆電圧を印加する（あるいは短絡する）と両発色層 32、34 がともに消色する。着色および消色時の各層の化学反応は例えば前記化学式（化 6）のとおりである。

#### 【0033】

図1のEC素子の製造工程の一例を順を追って説明する。中間層33はここではSnO<sub>2</sub>膜で構成するものとする。

(1) ITO透明電極膜12が成膜された透明ガラス基板10を用意し、所望の形状にカットする。あるいは、所望の形状にカットされた透明ガラス基板10を用意し、ITO透明電極膜12を成膜する。

(2) 透明ガラス基板10をレーザエッチングして分割線22を形成する。

(3) 基板10を真空蒸着装置の真空チャンバー内に収容し、NiOまたはNiを蒸着材料(出発材料)とする真空蒸着法により、ニッケル酸化物膜32を成膜する。Niを蒸着材料とする場合は、蒸発したNiが真空チャンバー内の酸素と化合してニッケル酸化物となる。

(4) 続けて、Snを蒸着材料(出発材料)とする真空蒸着法(正確には、電子ビーム蒸発源を使用し、高周波を印加したイオンプレーティング法)により、SnO<sub>2</sub>膜33を成膜する。

(5) 続けて、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を蒸着材料とする真空蒸着法(正確には、高周波を印加したイオンプレーティング法)により、酸化タンタル膜16を成膜する。

(6) 続けて、WO<sub>3</sub>およびTiO<sub>2</sub>をそれぞれ蒸着材料とする二元真空蒸着法により、酸化タングステン・酸化チタン混合膜34を成膜する。この二元真空蒸着を行う際の真空蒸着装置内における各要素の配置例を図4に示す。回転する基板ホルダ11の下面には酸化タンタル膜16まで成膜された複数の基板10が成膜面を下に向けて保持されている。基板ホルダ11の下方には、るつぼ13、15が配置されている。るつぼ13には、蒸着材料17としてWO<sub>3</sub>が収容されている。るつぼ15には、蒸着材料19としてTiO<sub>2</sub>が収容されている。蒸着材料17、19は電子ビーム21、23が当てられてそれぞれ加熱され、蒸発する。蒸発した蒸着材料17、19は上昇し、混合されて基板10に堆積し、酸化タングステン・酸化チタン混合膜34を形成する。るつぼ13、15の斜め上方には、膜厚計として水晶振動子25、27がそれぞれ配置されている。水晶振動子25の振動周波数の変化により、蒸着材料17の蒸発速度が監視される。水晶振動子27の振動周波数の変化により、蒸着材料19の蒸発速度が監視される。これら監視される蒸発材料17、19の蒸発速度に応じて電子ビーム21、23の

出力を調整することにより、酸化タンゲステン・酸化チタン混合膜 34 の酸化タンゲステンと酸化チタンの混合比が所定値に調整される。なお、以上の一連の成膜工程 (3) ~ (6) は、基板 10 を基板ホルダ 11 に保持したまま真空チャンバーの外に取り出さずに、蒸発源および成膜条件を順次切り換えながら連続的にして行うことができる。

(7) 基板 10 を真空チャンバーから一旦取り出し、マスクパターンを換えて再び真空チャンバー内に収容し、ITO を蒸着材料とする真空蒸着法（正確には、高周波を印加したイオンプレーティング法）により、上部 ITO 透明電極膜 20 を成膜する。なお、以上の成膜工程 (3) ~ (7) のうち、工程 (4) の  $\text{SnO}_2$  膜 33 の成膜を 400 W の高周波を印加したイオンプレーティング法により行い、工程 (5) の酸化タンタル膜 16 の成膜を 600 W の高周波を印加したイオンプレーティング法により行い、工程 (7) の上部 ITO 透明電極膜 20 の成膜を 400 W の高周波を印加したイオンプレーティング法により行った。他の工程 (3)、(6) は、高周波を印加しないで行った。特に、工程 (3) のニッケル酸化物膜 32 の成膜を、NiO ペレットを出発材料として高周波を印加したイオンプレーティング法により行ったところ、初めから着色したニッケル酸化物膜が成膜されてしまい、高周波を印加しない方がよい（無色透明のニッケル酸化物膜を成膜できる）ことがわかった。

(8) 成膜工程が終了したら、基板 10 を真空チャンバーから取り出し、クリップ電極 24、26 を装着する。

(9) 透明液状封止樹脂 28 を塗布し、封止部材 30 として透明ガラス板を接着し、該液状封止樹脂 28 を硬化させて完成する。

#### 【0034】

なお、以上の製造工程では、酸化発色層を構成する酸化タンゲステン・酸化チタン混合膜 34 を  $\text{WO}_3$  および  $\text{TiO}_2$  をそれぞれ蒸着材料とする二元真空蒸着法で成膜したが、所定混合比の  $\text{WO}_3 \cdot \text{TiO}_2$  混合材を予め作製し、これをターゲット材（出発材料）としてスパッタ法により酸化タンゲステン・酸化チタン混合膜 34 を成膜することもできる。また、酸化発色層を構成するニッケル酸化物膜 32 を真空蒸着法で成膜したが、NiO または Ni をターゲット材（出発材

料) とするスパッタ法により成膜することもできる。Ni をターゲット材とする場合は、飛散したNi が真空チャンバー内の酸素と化合してニッケル酸化物となる。

### 【0035】

ここで、図1のEC素子について中間層33による効果を測定した結果を説明する。この測定では約4cm角のサンプル(本発明サンプルA)を使用した。本発明サンプルAの各層の膜厚は、ITO透明電極膜12:約250nm、ニッケル酸化物膜32:約100nm、SnO<sub>2</sub>膜33:約8nm、酸化タンタル膜16:約600nm、酸化タングステン・酸化チタン混合膜34:約500nm、ITO透明電極膜20:約250nmとした。本発明サンプルAは上述した製造工程により作製した。作製の際のニッケル酸化物膜32、SnO<sub>2</sub>膜33、酸化タンタル膜16、酸化タングステン・酸化チタン混合膜34の成膜条件は次のとおりとした。ニッケル酸化物膜32は、純度99.9%以上のNiOを蒸着材料として使用し、基板温度120℃、酸素分圧 $3 \times 10^{-4}$  Torr、成膜速度0.75nm/秒で成膜した。SnO<sub>2</sub>膜33は純度99.9%以上のSnを蒸着材料として使用し、基板温度120℃、酸素分圧 $3 \times 10^{-4}$  Torr、成膜速度0.05nm/秒で成膜した。酸化タンタル膜16は、純度99.9%以上のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を蒸着材料として使用し、基板温度120℃、酸素分圧 $3 \times 10^{-4}$  Torr、成膜速度0.67nm/秒で成膜した。酸化タングステン・酸化チタン混合膜34は、いずれも純度99.9%以上のWO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>を蒸着材料として使用し、基板温度120℃、酸素分圧 $1.6 \times 10^{-4}$  Torrで成膜した。また、酸化タングステン・酸化チタン混合膜34に含まれるタングステン原子とチタン原子の原子数比をW:Ti=72:28とした。中間層33による効果を測定するため、中間層を有しない図3のEC素子のサンプル(比較例サンプルa)を、図3について説明した製造工程で作製した。比較例サンプルaの構造は、中間層を有しないこと以外は本発明サンプルAと同じである。

### 【0036】

本発明サンプルAについて測定した分光スペクトルを図10に示し、比較例サンプルaについて測定した分光スペクトルを図11に示す。この測定では、サン

プル A, a について、サンプル作製後初期段階での特性（作動 1 万回試験の直前の特性）と、作動 1 万回試験後の特性を測定した。なお、この測定では、着色時透過率は、印加電圧を +2.0 V とし、60 秒印加した後に特性を測定した。また、消色時透過率は、消色電圧を -2.0 V とし、60 秒印加した後に特性を測定した。また、作動 1 万回試験の作動条件は、+2.0 V 印加による着色方向駆動を 15 秒間行い、次いで -2.0 V 印加による消色方向駆動を 5 秒間行う行程を 1 回として、これを 1 万回繰り返すこととした。図 10、図 11 からわかるように、サンプル A, a とも、着色時色はほぼ純粋な灰色が得られ、消色時色は無彩色でほぼ透明の透過色が得られる。また、図 10、図 11 によれば、作動 1 万回試験前の着色時透過率はサンプル A, a であまり変わらない（本発明サンプル A の方がやや低い）が、作動 1 万回試験後の着色時透過率は、比較例サンプル a が作動 1 万回試験前に比べて上昇する（着色が薄くなる）のに対し、本発明サンプル A では作動 1 万回試験前に比べて逆にやや低下する（着色がやや濃くなる）ことがわかる。なお、消色時透過率は、サンプル A, a での違いおよび作動 1 万回試験前後での違いはあまり見られなかった。

#### 【0037】

前記サンプル A, a について測定した応答速度特性を図 12 に示す。この測定では、前記作動 1 万回試験前後のサンプル A, a について、はじめに -2.0 V 印加による消色方向駆動を 10 秒間行い、次いで +2.0 V 印加による着色方向駆動を 90 秒間行い、次いで -2.0 V 印加による消色方向駆動を 30 秒間行い、その間の波長 550 nm における透過率の変化を測定した。図 12 によれば、作動 1 万回試験の前後いずれにおいても、着色方向駆動時および消色方向駆動時とも、本発明サンプル A の方が比較例サンプル a よりも応答速度が速いことがわかる。また、サンプル A, a とも作動 1 万回試験により応答速度が低下するが、その低下幅は、比較例サンプル a では着色方向駆動時の応答速度低下幅が非常に大きいのにに対し、本発明サンプル A では同応答速度低下幅が比較的小さく抑えられることがわかる。したがって、本発明サンプル A によれば、 $\text{SnO}_2$  製の中間層 33 の存在により、着消色の繰り返しに対する耐久性が高められていることがわかる。

## 【0038】

ところで、本発明サンプルAについて中間層33の組成比を分析したところ、原子数比で $\text{Ni} : \text{Sn} = 2 : 98$ であった。中間層33は純度99.9%以上の $\text{Sn}$ を蒸着材料として使用したので、本来であれば $\text{Sn}$ がほぼ100%となるはずであるが、製造工程の影響で、最初に成膜する $\text{NiO}$ が若干中間層33に混入したと思われる。原子数比で $\text{Ni} : \text{Sn} = 2 : 98$ は、重量比に換算すると $\text{NiO} / \text{SnO}_2 = 0.01$ となる。なお、この重量比への換算は、 $\text{Ni}$ 原子が全量 $\text{NiO}$ を形成し、 $\text{Sn}$ 原子が全量 $\text{SnO}_2$ を形成していると仮定している。

## 【0039】

$\text{NiO}$ が中間層33に混入することによる影響を調べるため、中間層33における $\text{NiO}$ の混入量を本発明サンプルAよりも増やしたサンプル（比較例サンプルb）を作製し、試験を行った。比較例サンプルbにおける $\text{NiO}$ と $\text{SnO}_2$ の重量比は、 $\text{NiO} / \text{SnO}_2 = 0.14$ であった。本発明サンプルAと比較例サンプルbについて、前記作動1万回試験と同様に、+2.0V印加による着色方向駆動を15秒間行い、次いで-2.0V印加による消色方向駆動を5秒間行う行程を繰り返したところ、繰り返し回数60回で比較例サンプルbは茶色に変色してしまい、透明状態に戻らなくなってしまった。一方、本発明サンプルAでは何の問題も生じなかった。

## 【0040】

以上の結果によれば、前記特開平9-152634には「酸化発色性エレクトロクロミック物質と金属酸化物の重量比は、 $0.02 \leq (\text{酸化発色性エレクトロクロミック物質} / \text{金属酸化物}) \leq 1$ であることが好ましい。重量比が1よりも大きくなると吸光度が大きくなり、重量比が0.02よりも小さくなると着色速度が遅くなるとともに耐久性が悪くなる。」との記載があるものの、酸化発色層をニッケル酸化物を含有する材料で構成した場合には、これとは逆に、中間層33がニッケル酸化物を含まないか、あるいは含むとしてもその含有量が該中間層を構成する主成分である金属酸化物に対する重量比で0.02未満とするのが好ましく、0.01以下とするのがより好ましいと言える。中間層33を構成する主成分が金属、またはニッケル酸化物以外の金属酸化物と金属との複合物である場

合も同様である可能性が考えられる。

#### 【0041】

なお、本発明サンプルAの $\text{SnO}_2$ 膜33は非常に薄いため、その結晶構造の分析は困難であり、結晶、アモルファスのいずれであるかを確認することはできなかった。ただし、結晶、アモルファスのいずれであっても、性能上は問題ないものと推測される。

#### 【0042】

本発明サンプルAの中間層33を、 $\text{SnO}_2$ に代えてAlで構成したサンプル(本発明サンプルB)を作製して、図10の場合と同様に測定した分光スペクトルを図13に示す。なお、本発明サンプルBのAl膜33は、純度99.9%以上のAlを蒸着材料とする電子ビーム蒸発源を使用し、基板温度120℃、真空容器内圧力 $1 \times 10^{-5}$  Torr以下の条件下で、真空蒸着法により、成膜速度5nm/秒( $\text{SnO}_2$ 膜の場合はSnを酸素ガスと反応させて成膜するので成膜速度はゆっくりであるが、Al膜の場合は酸素を導入せずにすなわち酸素と反応させずに成膜するので、成膜速度を速くすることができる。)で20nmの膜厚に成膜した。Al膜33以外の層の成膜方法は、本発明サンプルAについて説明したのと同じである。図13からわかるように、着色時色はほぼ純粋な灰色が得られ、消色時色は無彩色でほぼ透明の透過色が得られる。また、作動1万回試験前の着色時透過率は作動1万回試験前に比べて大きく低下する(着色が濃くなる)。消色時透過率は、作動1万回試験前後での違いはあまり見られなかった。

#### 【0043】

本発明サンプルBと前記比較例サンプルaについて前記図12の場合と同様に測定した応答速度特性を図14に示す。図14によれば、作動1万回試験の前後いずれにおいても、着色方向駆動時および消色方向駆動時とも、本発明サンプルBの方が比較例サンプルaよりも応答速度が速いことがわかる。また、サンプルB、aとも作動1万回試験により応答速度が低下するが、その低下幅は、比較例サンプルaでは着色方向駆動時の応答速度低下幅が非常に大きいのにに対し、本発明サンプルBでは同応答速度低下幅が比較的小さく抑えられることがわかる。したがって、本発明サンプルBによれば、Al製の中間層33の存在により、着消



色の繰り返しに対する耐久性が高められていることがわかる。

【0044】

図15は図12に示す本発明サンプルA（中間層33：SnO<sub>2</sub>）の応答速度特性と、図14に示す本発明サンプルB（中間層33：Al）の応答速度特性を重ねて示したものである。これによれば、作動1万回試験前特性（初期特性）は本発明サンプルAの方が優れているが、作動1万回試験後特性は本発明サンプルBの方がコントラスト比が優れている（着色が濃くなる）ことがわかる。

【0045】

なお、図1のEC素子において、中間層33はニッケル酸化物以外の金属酸化物と金属との複合物（ニッケル酸化物以外の金属酸化物膜と金属膜との多層膜構造等の積層体や、ニッケル酸化物以外の金属酸化物と金属との混合物等）で構成することもできる。

【0046】

この発明の他の実施の形態を以下説明する。中間層33はいずれも実施の形態1で説明したのと同様に構成することができる。

（実施の形態2）

この発明の実施の形態2を図16に示す。これは、図1の実施の形態において、酸化発色層を構成するニッケル酸化物膜32と、還元発色層を構成する酸化タングステン・酸化チタン混合膜34の配置を入れ替えたものである。図1の実施の形態と共通する部分には同一の符号を用いる。

【0047】

（実施の形態3）

この発明の実施の形態3を図17に示す。これは、基板側を表面側とする車両用等の防眩ミラーを構成したものである。図1の実施の形態と共通する部分には同一の符号を用いる。透明ガラス基板10の上に下部電極膜を構成するITO透明電極膜12が成膜され、その上に、酸化発色層を構成するニッケル酸化物膜32、中間層33、固体電解質層を構成する酸化タンタル膜16、還元発色層を構成する酸化タングステン・酸化チタン混合膜34、上部電極膜兼反射膜を構成するAl、Ni、Cr等の反射電極膜44が順次積層成膜されている。下部ITO

透明電極膜 1 2 の一端部には予めレーザエッチングにより分割線 2 2 が形成されて、該一端部の領域 1 2 a が電氣的に分離されている。上部電極膜兼反射膜 4 4 の一端部はこの下部 I T O 透明電極膜 1 2 の分離された領域 1 2 a に電氣的に接続されている。基板 1 0 の両端部には、電極取り出し用クリップ電極 2 4, 2 6 が装着されている。クリップ電極 2 4 は下部 I T O 透明電極膜 1 2 に電氣的に接続され、クリップ電極 2 6 は上部電極膜兼反射膜 4 4 に電氣的に接続されている。上部電極膜兼反射膜 4 4 の上には液状封止樹脂 4 6 が塗布され、そこに封止部材 4 8 としてガラス板、樹脂板、金属板等の板状部材が接着され、該液状封止樹脂 4 6 が硬化されて、積層膜全体を封止している。以上の構成により、図 1 7 の E C 素子は透明ガラス基板 1 0 側を表面側とし、着色時は色が灰色で低反射率、消色時は色が無彩色で高反射率の防眩ミラーを構成する。

#### 【 0 0 4 8 】

(実施の形態 4)

この発明の実施の形態 4 を図 1 8 に示す。これは、封止部材側を表面側とする車両用等の防眩ミラーを構成したものである。図 1 および図 1 7 の実施の形態と共通する部分には同一の符号を用いる。ガラス等の基板 5 0 の上に下部電極膜兼反射膜を構成する反射電極膜 5 2 が成膜され、その上に、酸化発色層を構成するニッケル酸化物膜 3 2、中間層 3 3、固体電解質層を構成する酸化タンタル膜 1 6、還元発色層を構成する酸化タングステン・酸化チタン混合膜 3 4、上部電極膜を構成する I T O 透明電極膜 2 0 が順次積層成膜されている。反射電極膜 5 2 はそれよりも上層の積層工程で腐食しない金属材料を使用するのが望ましい。反射電極膜 5 2 の一端部には予めレーザエッチングにより分割線 2 2 が形成されて、該一端部の領域 5 2 a が電氣的に分離されている。上部 I T O 透明電極膜 2 0 の一端部はこの反射電極膜 5 2 の分離された領域 5 2 a に電氣的に接続されている。基板 5 0 の両端部には、電極取り出し用クリップ電極 2 4, 2 6 が装着されている。クリップ電極 2 4 は反射電極膜 5 2 に電氣的に接続され、クリップ電極 2 6 は上部 I T O 透明電極膜 2 0 に電氣的に接続されている。上部 I T O 透明電極膜 2 0 の上には透明液状封止樹脂 2 8 が塗布され、そこに封止部材 3 0 として透明ガラス板が接着され、該液状封止樹脂 2 8 が硬化されて、積層膜全体を封止

している。以上の構成により、図18のEC素子は透明封止樹脂28側を表面側とし、着色時は色が灰色で低反射率、消色時は色が無彩色で高反射率の防眩ミラーを構成する。

#### 【0049】

##### (実施の形態5)

この発明の実施の形態5を図19に示す。これは、基板側を表面側とする表示素子を構成したものである。図1の実施の形態と共通する部分には同一の符号を用いる。透明ガラス基板10の上に下部電極膜を構成するITO透明電極膜12が成膜され、その上に、酸化発色層を構成するニッケル酸化物膜32、中間層33、固体電解質層を構成する酸化タンタル膜16、還元発色層を構成する酸化タングステン・酸化チタン混合膜34、上部電極膜を構成するITO透明電極膜20が順次積層成膜されている。下部ITO透明電極膜12の一端部には予めレーザエッチングにより分割線22が形成されて、該一端部の領域12aが電氣的に分離されている。上部ITO透明電極膜20の一端部はこの下部ITO透明電極膜12の分離された領域12aに電氣的に接続されている。基板10の両端部には、電極取り出し用クリップ電極24、26が装着されている。クリップ電極24は下部ITO透明電極膜12に電氣的に接続され、クリップ電極26は上部ITO透明電極膜20に電氣的に接続されている。なお、上下ITO透明電極膜12、20は任意の文字、記号、絵等を表示するようにパターンニングされている。上部ITO透明電極膜20の上には透明液状封止樹脂28が塗布され、そこに封止部材54として白色ガラス板等の不透明背景板が接着され、該液状封止樹脂28が硬化されて、積層膜全体を封止している。以上の構成により、図19のEC素子は透明ガラス基板10側を表面側とする表示素子を構成する。この場合、表示色は灰色になるので、従来の青色等の色相を有する表示に比べて違和感のない表示を行うことができる。また、セグメント方式あるいはドットマトリクス方式等の文字盤や時計等の表示装置を構成した場合に、消色部分が無彩色でほぼ透明になるので、表示を視認しやすい。

#### 【0050】

##### (実施の形態6)

この発明の実施の形態6を図20に示す。これは、封止部材側を表面側とする表示素子を構成したものである。図1および図19の実施の形態と共通する部分には同一の符号を用いる。白色ガラス板等の不透明背景基板56の上に下部電極膜を構成するITO透明電極膜12が成膜され、その上に、酸化発色層を構成するニッケル酸化物膜32、中間層33、固体電解質層を構成する酸化タンタル膜16、還元発色層を構成する酸化タングステン・酸化チタン混合膜34、上部電極膜を構成するITO透明電極膜20が順次積層成膜されている。下部ITO透明電極膜12の一端部には予めレーザエッチングにより分割線22が形成されて、該一端部の領域12aが電氣的に分離されている。上部ITO透明電極膜20の一端部はこの下部ITO透明電極膜12の分離された領域12aに電氣的に接続されている。基板56の両端部には、電極取り出し用クリップ電極24, 26が装着されている。クリップ電極24は下部ITO透明電極膜12に電氣的に接続され、クリップ電極26は上部ITO透明電極膜20に電氣的に接続されている。なお、上下ITO透明電極膜12, 20は任意の文字、記号、絵等を表示するようにパターンニングされている。上部ITO透明電極膜20の上には透明液状封止樹脂28が塗布され、そこに封止部材30として透明ガラス板が接着され、該液状封止樹脂28が硬化されて、積層膜全体を封止している。以上の構成により、図20のEC素子は封止部材30側を表面側とする表示素子を構成する。この場合、表示色は灰色になるので、従来の青色等の色相を有する表示に比べて違和感のない表示を行うことができる。また、セグメント方式あるいはドットマトリクス方式等の文字盤や時計等の表示装置を構成した場合に、消色部分が無彩色でほぼ透明になるので、表示を視認しやすい。

#### 【0051】

なお、実施の形態3～6においても、酸化発色層を構成するニッケル酸化物膜32と、還元発色層を構成する酸化タングステン・酸化チタン混合膜34の配置を入れ替えることができる。また、前記各実施の形態では固体電解質層16をTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜で構成したが、他の無機固体電解質材料（例えば、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>等）を使用することもできる。

#### 【0052】

## (実施の形態 7)

この発明の実施の形態 7 を図 2 1 に示す。これは、図 1 の構造において、液状封止樹脂 2 8 に代えて、固体状封止樹脂部材を使用したものである。下部 I T O 透明電極膜 1 2 付き透明ガラス基板 1 0 の上に酸化発色層 3 2、中間層 3 3、固体電解質層、還元発色層 3 4、上部 I T O 透明電極膜 2 0 の積層膜を成膜した後、固体状封止樹脂部材としてリング状封止樹脂部材 5 5 を該積層膜の周囲を取り囲んで配置し、該リング状封止樹脂部材 5 5 の下面を透明ガラス基板 1 0 に接着し、上面を封止部材 3 0 に接着して全体を一体化する。上部 I T O 透明電極膜 2 0 と封止部材 3 0 との間には、エアーギャップ（空気層） 5 7 が形成されているもよい。

## 【 0 0 5 3 】

## (実施の形態 8)

この発明の実施の形態 8 を図 2 2 に示す。これは、図 1 の構造において、固体電解質層 1 6 を、無機固体電解質材料に代えて、高分子固体電解質材料（導電性ポリマーシート）で構成したものである。図 1 の実施の形態と共通する部分には同一の符号を用いる。この E C 素子は、上下 I T O 透明電極膜 2 0、1 2 の間に、ニッケル酸化物で構成される酸化発色層 3 2、中間層 3 3、導電性ポリマーシート 5 8、保護層 6 0、酸化タングステン・酸化チタン混合物で構成される還元発色層 3 4 を積層して構成されている。保護層 6 0 は還元発色層 3 4 を構成する酸化タングステン・酸化チタン混合膜の保護用である。封止樹脂 6 2 は、酸化発色層 3 2、中間層 3 3、導電性ポリマーシート 5 8、保護層 6 0、還元発色層 3 4 で構成される積層体の外周縁全周に塗布、硬化されて、該積層体を封止している。上部 I T O 透明電極膜 2 0 に電氣的に接続されるクリップ電極 2 6 は、封止部材 3 0 側に取り付けられている。

## 【 0 0 5 4 】

この E C 素子の製造工程の一例を図 2 3 を参照して順を追って説明する。

(1) I T O 透明電極膜が成膜された所定形状の 2 枚の透明ガラス板を、下部 I T O 透明電極膜 1 2 付き透明ガラス基板 1 0、上部 I T O 透明電極膜 2 0 付き封止部材 3 0 としてそれぞれ用意する。

(2) 基板 10 を真空蒸着装置内に収容し、NiO または Ni を蒸着材料（出発材料）とする真空蒸着法により、ニッケル酸化物膜 32 を成膜する。

(3) 続けて、Sn を蒸着材料（出発材料）とする真空蒸着法（正確には、電子ビーム蒸発源を使用し、高周波を印加したイオンプレーティング法）により、SnO<sub>2</sub> 膜 33 を成膜する。

(4) 基板 10 を真空蒸着装置から取り出し、封止部材 30 を真空蒸着装置内に収容し、WO<sub>3</sub> および TiO<sub>2</sub> をそれぞれ蒸着材料とする二元真空蒸着法により、酸化タングステン・酸化チタン混合膜 34 を成膜する。

(5) 続けて、酸化タングステン・酸化チタン混合膜 34 の表面に、該酸化タングステン・酸化チタン混合膜 34 の保護層 60 として、例えば Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜を成膜する。

(6) 封止部材 30 を真空蒸着装置から取り出し、基板 10 と封止部材 30 にクリップ電極 24, 26 をそれぞれ取り付け。

(7) 基板 10 と封止部材 30 を積層面どうしを対面させ、間に導電性ポリマーシート 58 を挟んで密着させる。

(8) 積層体の外周縁全周に液状封止樹脂を塗布し、硬化させて該積層体を封止し、全体を一体化させて完成する。

#### 【0055】

なお、前記実施の形態では、酸化発色層をニッケル酸化物のみで構成した場合について説明したが、これに限らず、酸化発色層はニッケル酸化物を主成分として含んでいればよく、この発明の効果が得られる限り、ニッケル酸化物に他の物質を添加させたもので酸化発色層を構成することもできる。また、この発明は、酸化発色層と中間層との間に酸化発色層材料と中間層材料が混在した遷移領域が存在したり、中間層と固体電解質層との間に中間層材料と固体電解質材料が混在した遷移領域が存在することを妨げるものではない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 この発明の実施の形態 1 を示す図で、EC 素子の積層断面構造を示す模式図である。

【図 2】 従来の EC 素子の積層断面構造を示す模式図である。

【図 3】 特願 2002-251856 に開示の EC 素子の積層断面構造を示す模式図である。

【図 4】 酸化タンゲステン・酸化チタン混合膜を二元真空蒸着で成膜する際の真空蒸着装置内における各要素の配置例を示す模式図である。

【図 5】 図 3 の EC 素子において還元発色層の酸化タンゲステンと酸化チタンの混合比を様々に変化させた場合の分光透過率特性を示す図である。

【図 6】 図 3 の EC 素子において着色時の印加電圧を様々に変化させた場合の分光透過率特性を示す図である。

【図 7】 図 3 の EC 素子において着色電圧を様々に変化させた場合の着色時の応答速度特性を示す図である。

【図 8】 図 3 の EC 素子と図 2 の従来の EC 素子の分光透過率特性を示す図である。

【図 9】 図 3 の EC 素子をデジタルカメラに使用する場合の光学系の主要部の配置例を示す模式図である。

【図 10】 中間層を  $\text{SnO}_2$  で構成した図 1 の EC 素子について測定した分光透過率特性を示す図である。

【図 11】 中間層を有しない比較例について測定した分光透過率特性を示す図である。

【図 12】 中間層を  $\text{SnO}_2$  で構成した図 1 の EC 素子と中間層を有しない比較例について測定した応答速度特性を示す図である。

【図 13】 中間層を Al で構成した図 1 の EC 素子について測定した分光透過率特性を示す図である。

【図 14】 中間層を Al で構成した図 1 の EC 素子と中間層を有しない比較例について測定した応答速度特性を示す図である。

【図 15】 中間層を  $\text{SnO}_2$  で構成した図 1 の EC 素子の応答速度特性と、中間層を Al で構成した図 1 の EC 素子の応答速度特性を重ねて示した図である。

【図 16】 この発明の実施の形態 2 を示す図で、EC 素子の積層断面構造を示す模式図である。

【図 1 7】 この発明の実施の形態 3 を示す図で、E C 素子の積層断面構造を示す模式図である。

【図 1 8】 この発明の実施の形態 4 を示す図で、E C 素子の積層断面構造を示す模式図である。

【図 1 9】 この発明の実施の形態 5 を示す図で、E C 素子の積層断面構造を示す模式図である。

【図 2 0】 この発明の実施の形態 6 を示す図で、E C 素子の積層断面構造を示す模式図である。

【図 2 1】 この発明の実施の形態 7 を示す図で、E C 素子の積層断面構造を示す模式図である。

【図 2 2】 この発明の実施の形態 8 を示す図で、E C 素子の積層断面構造を示す模式図である。

【図 2 3】 実施の形態 8 の E C 素子の製造方法を説明する模式図である。

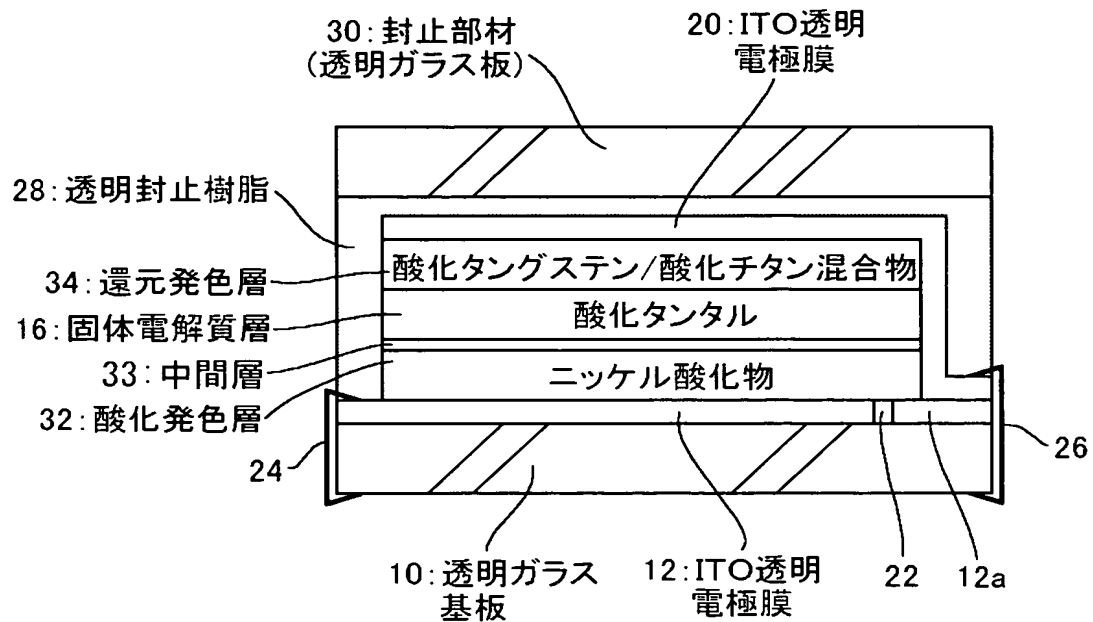
【符号の説明】

1 0…透明ガラス基板、1 2…下部 I T O 透明電極膜、1 6…無機固体電解質層、2 0…上部 I T O 透明電極膜、2 8…透明封止樹脂、3 0…透明封止部材、3 2…酸化発色層、3 3…中間層、3 4…還元発色層、4 2…撮像素子、4 4, 5 2…反射電極膜、4 6…封止樹脂、4 8…封止部材、5 0…基板、5 4…封止部材（不透明背景板）、5 6…不透明背景基板、5 8…導電性ポリマーシート（高分子固体電解質材料）。

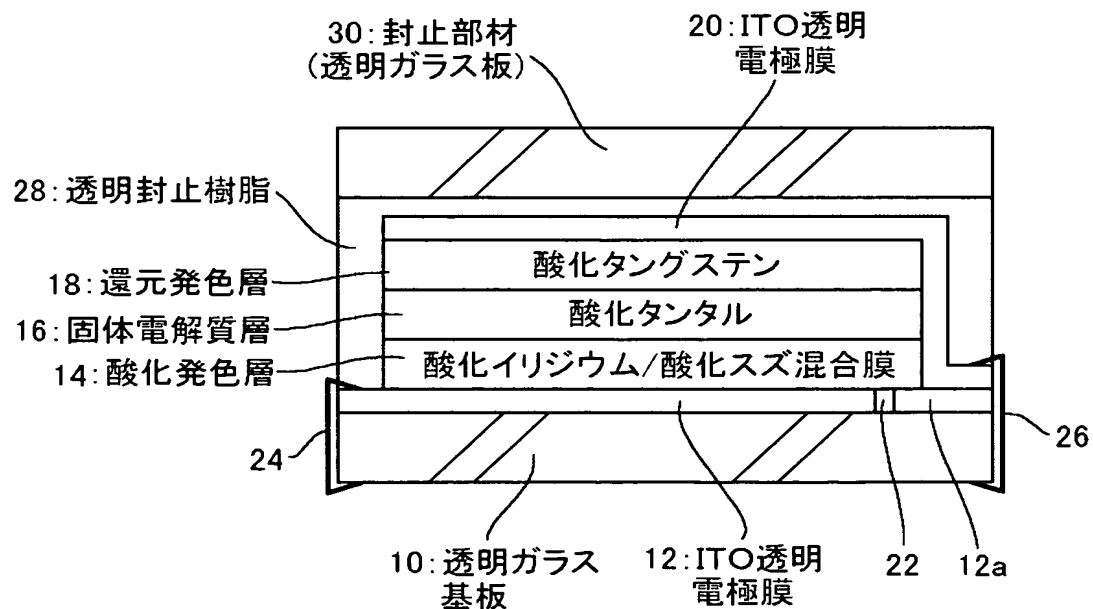


【書類名】 図面

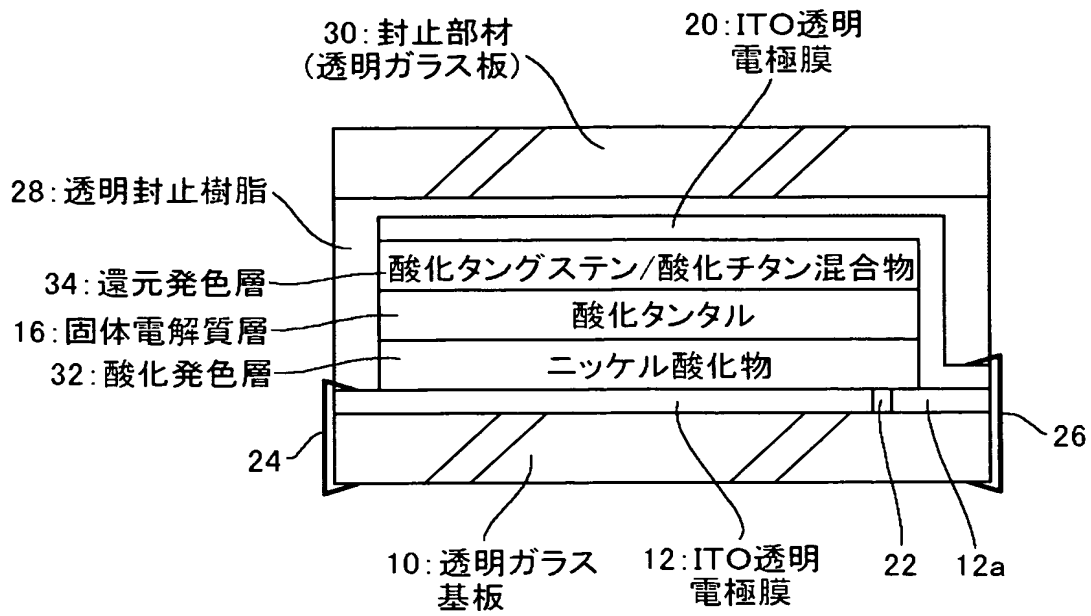
【図 1】



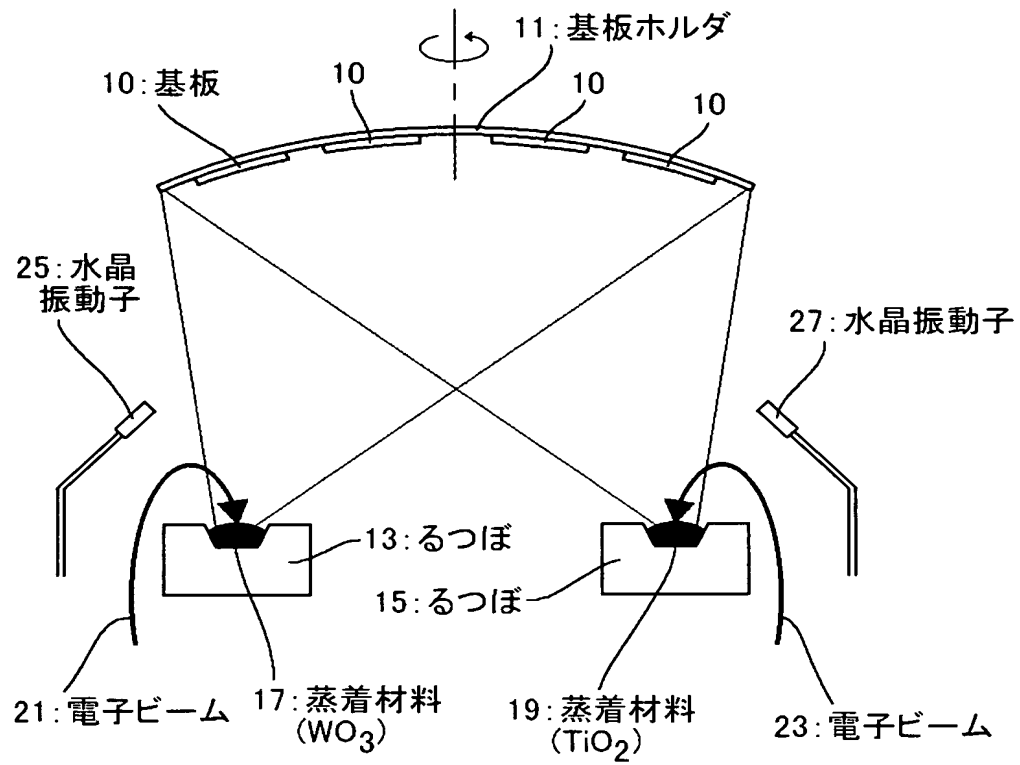
【図 2】



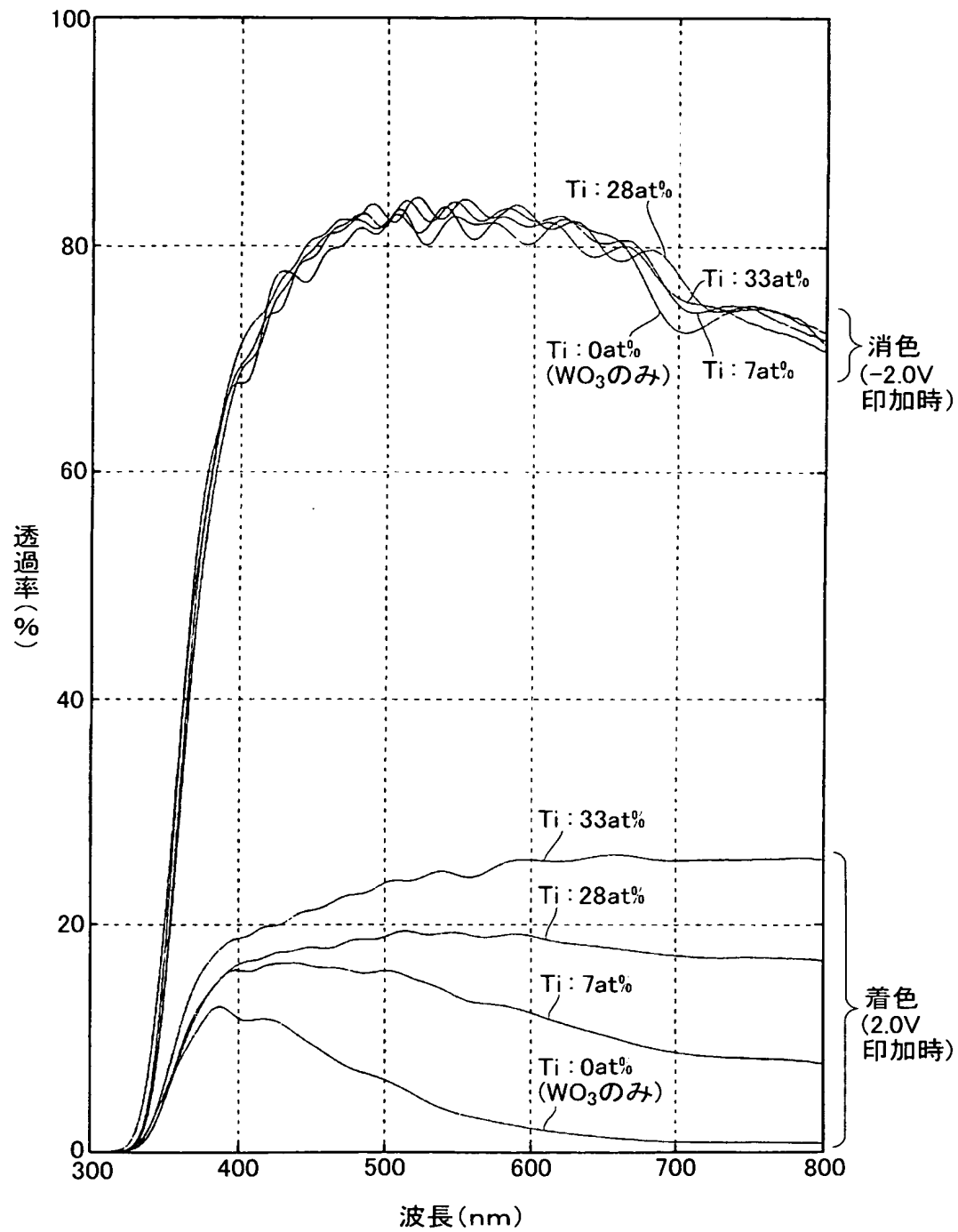
【図3】



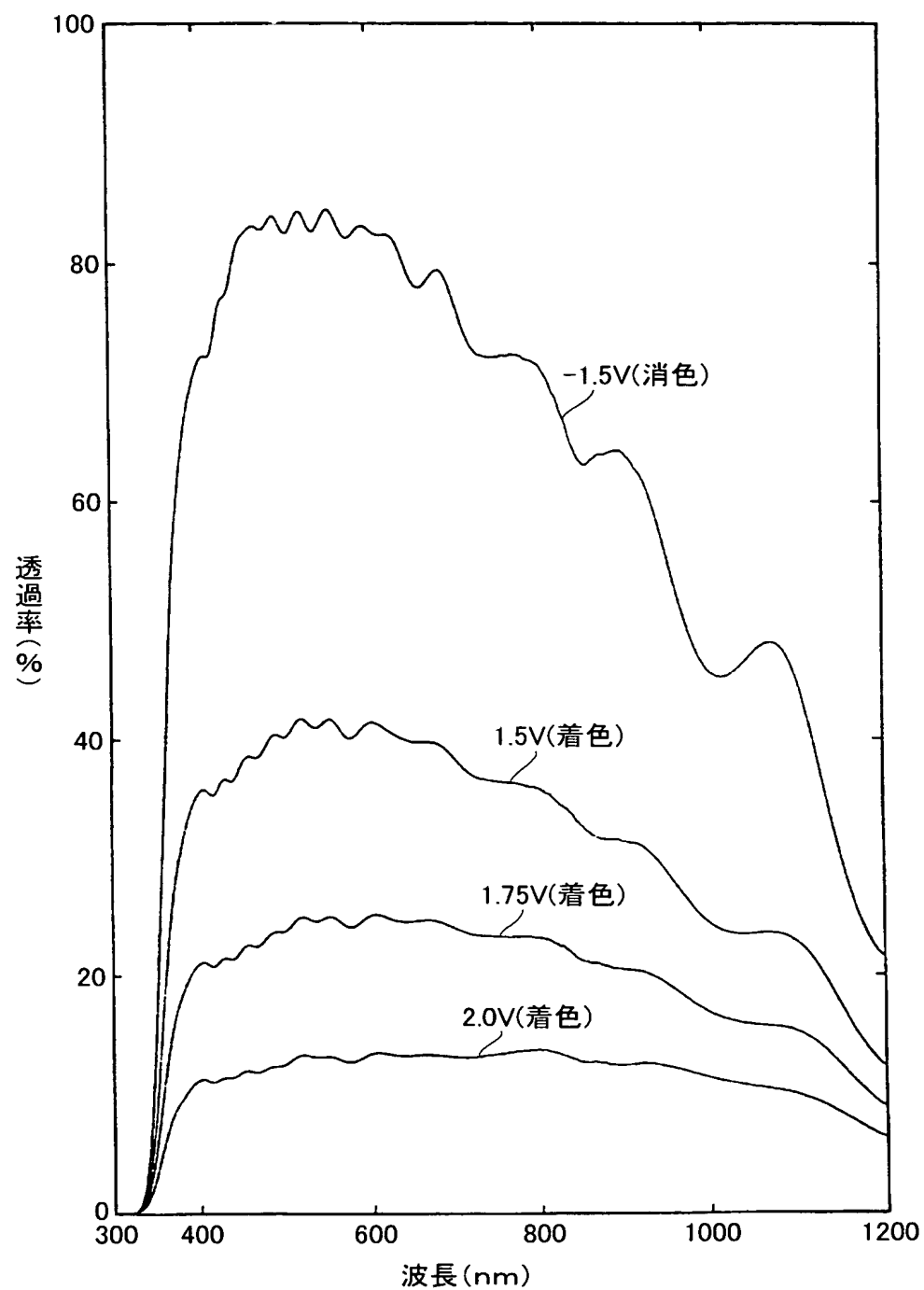
【図 4】



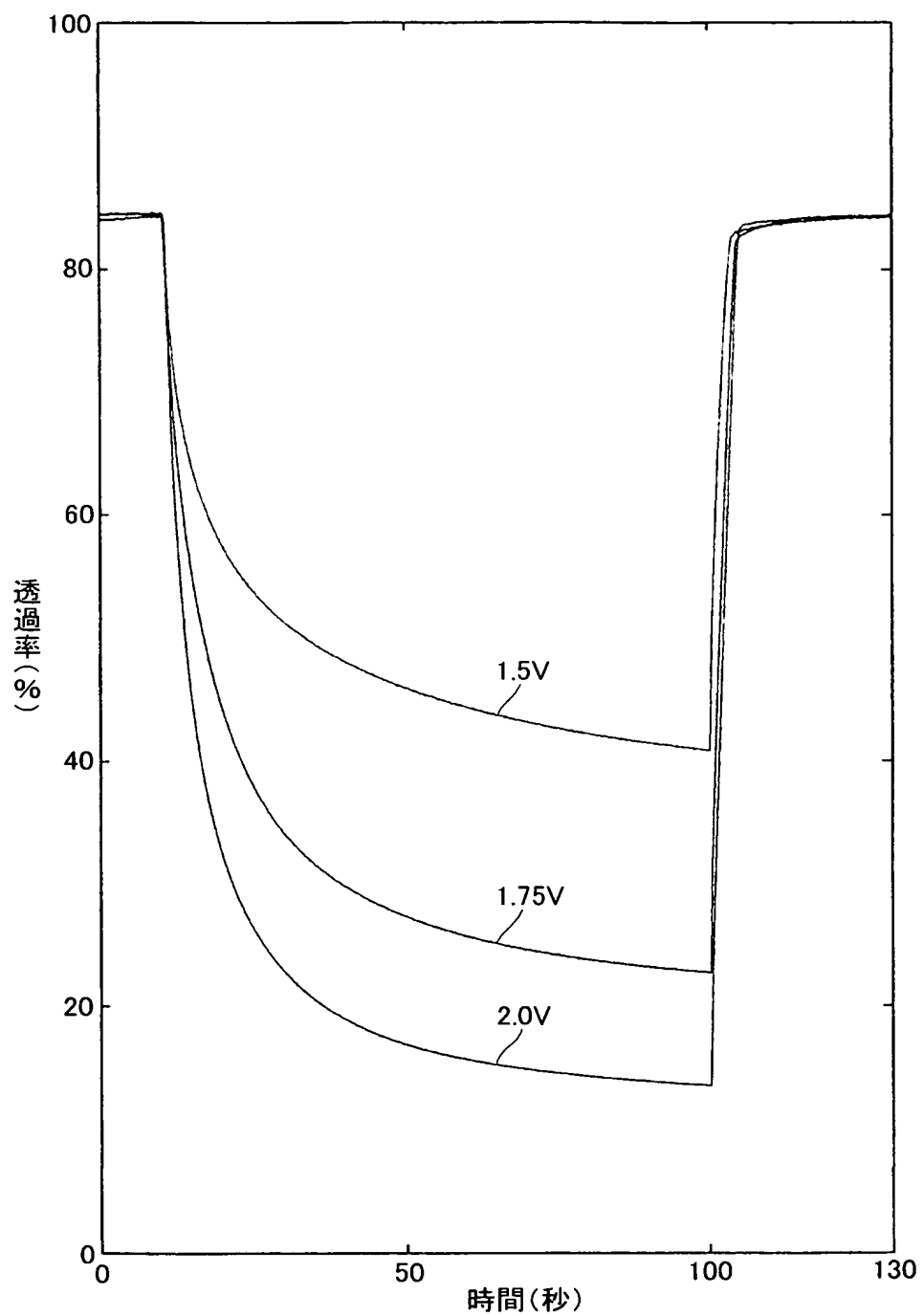
【図 5】



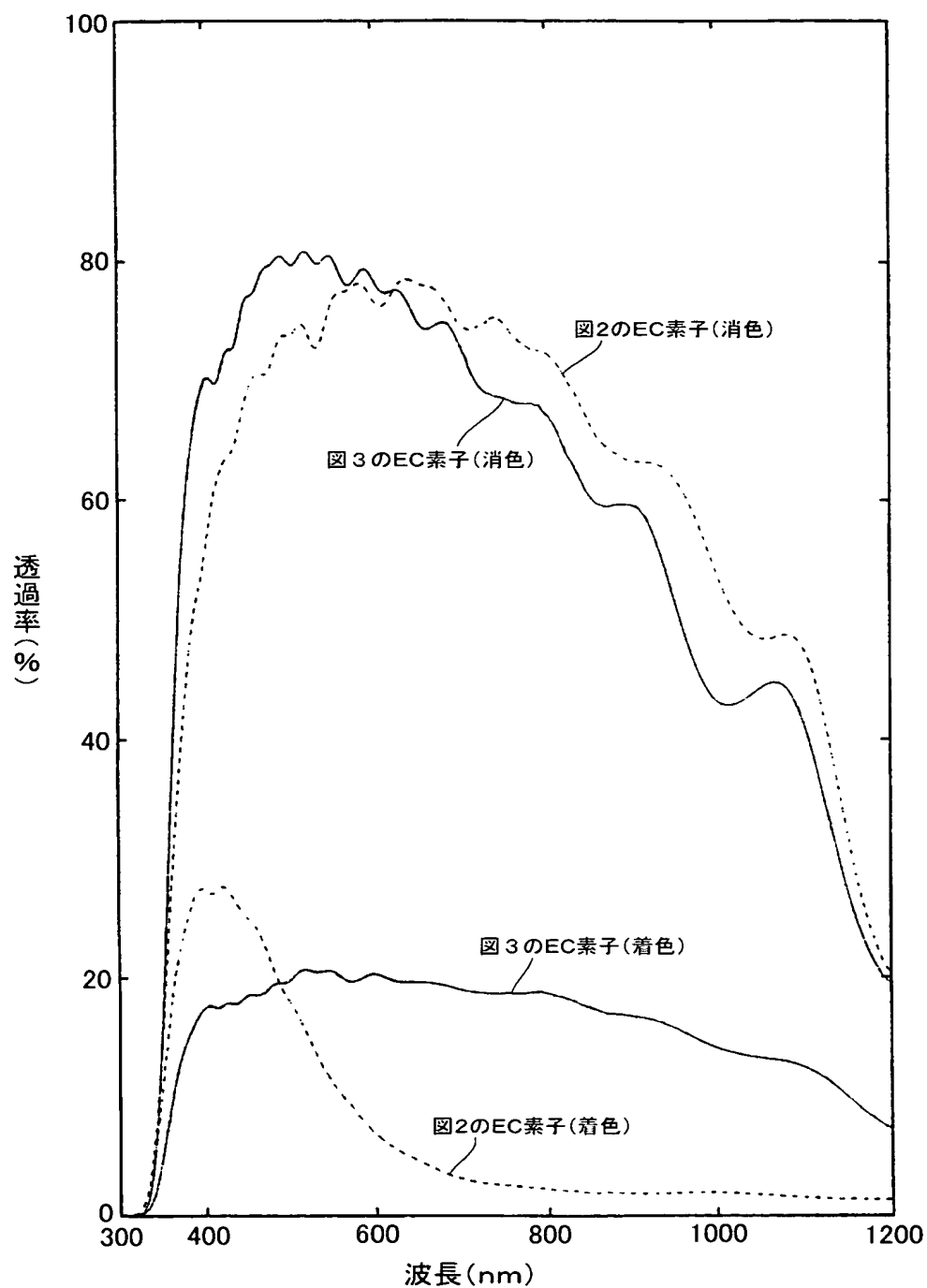
【図6】



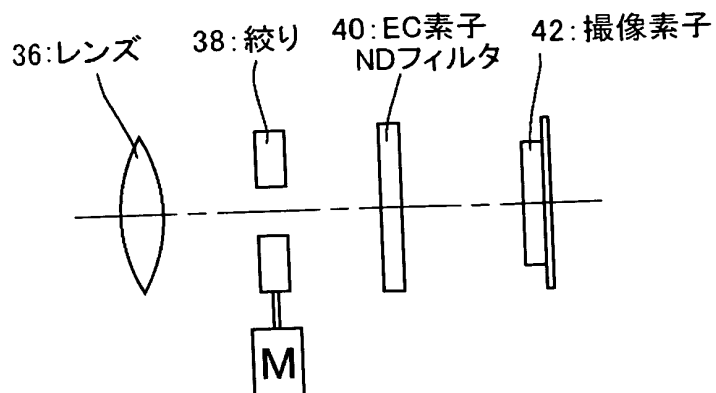
【図 7】



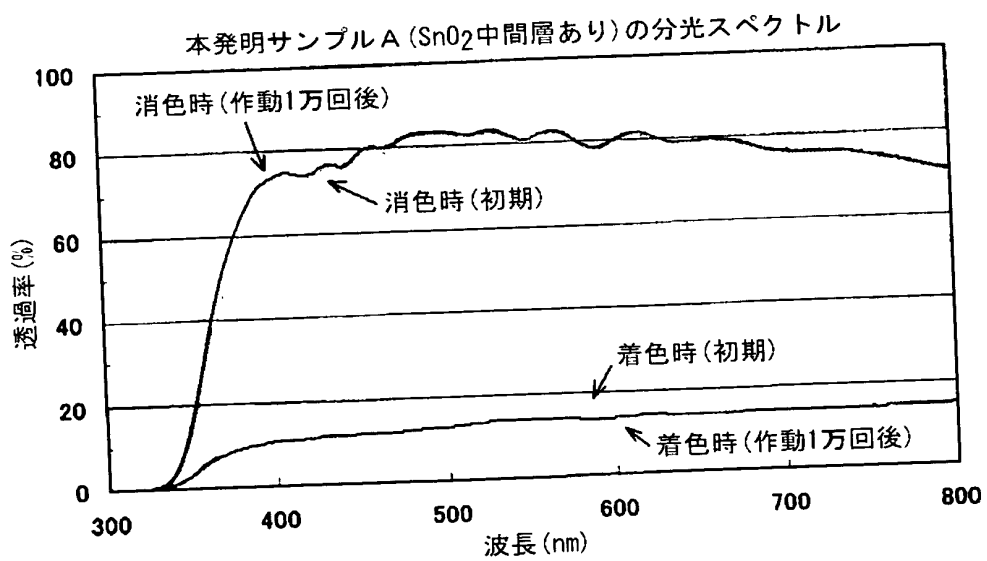
【図 8】



【図 9】

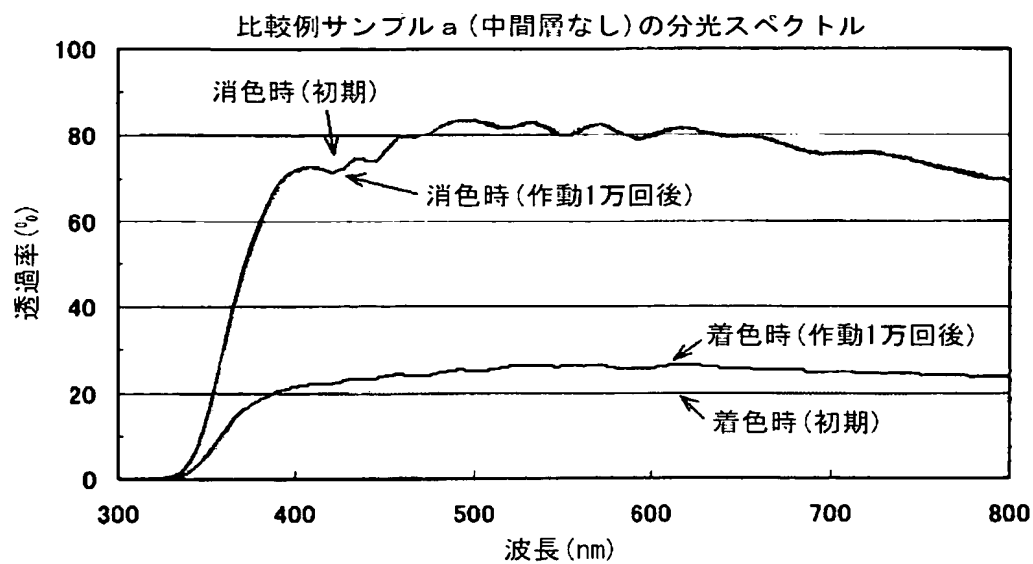


【図 10】

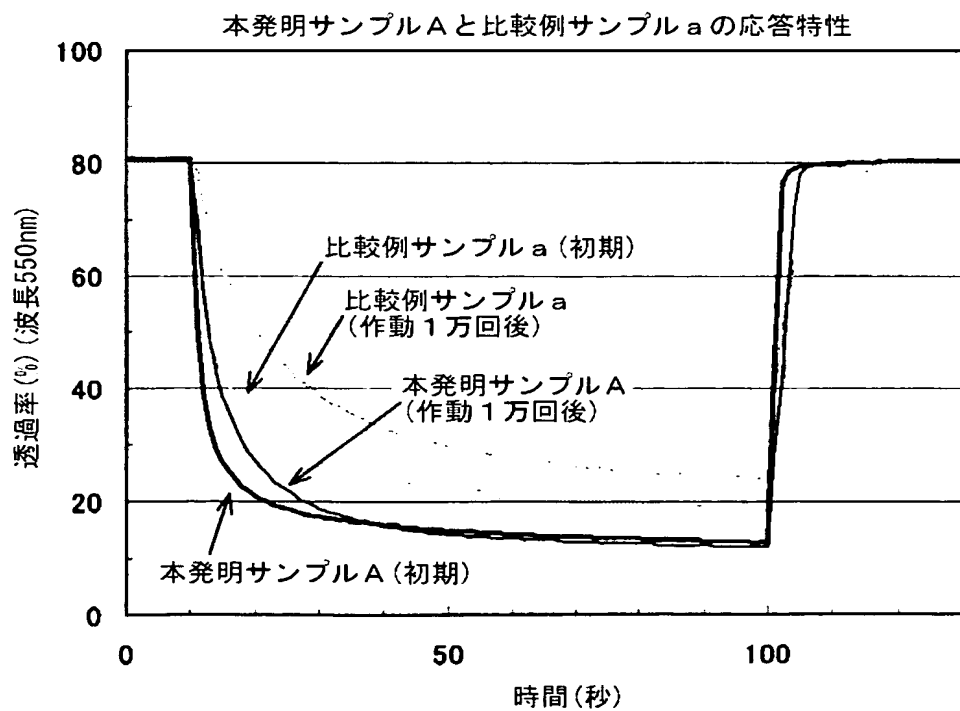




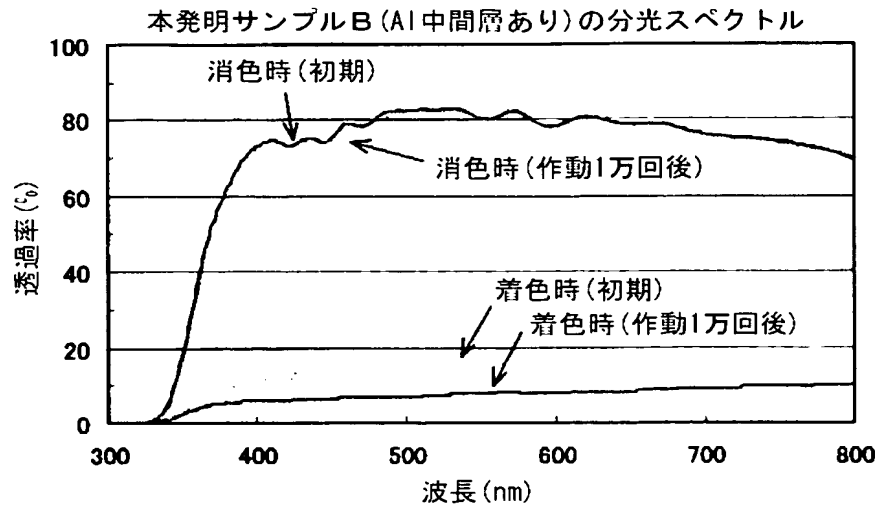
【図 11】



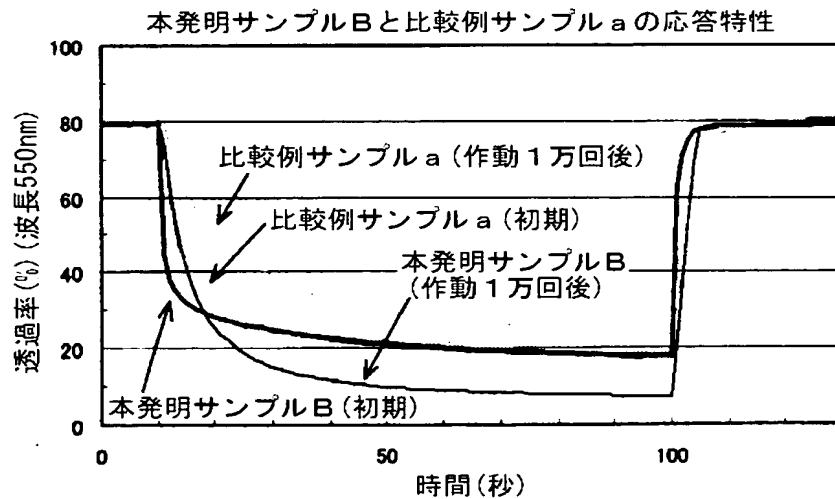
【図 12】



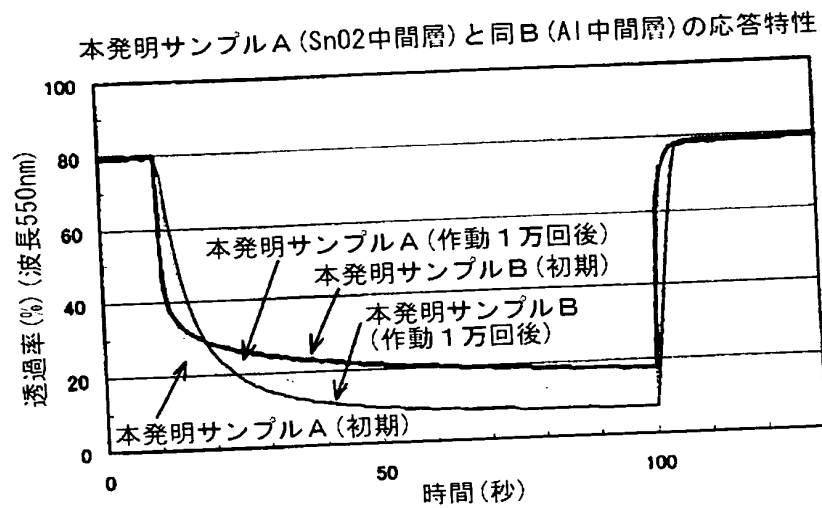
【図 13】



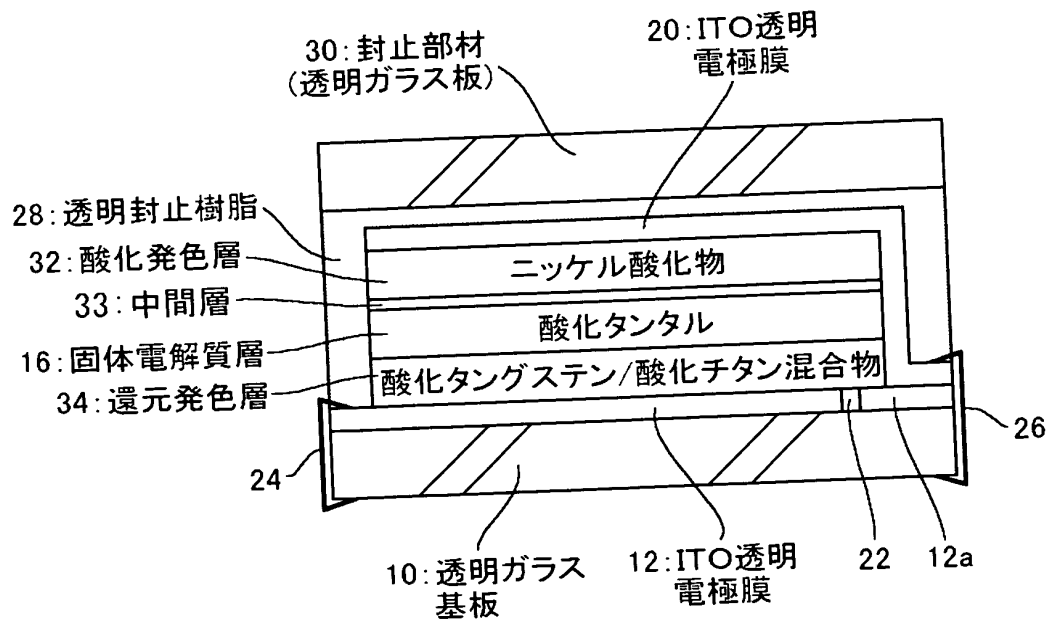
【図 14】



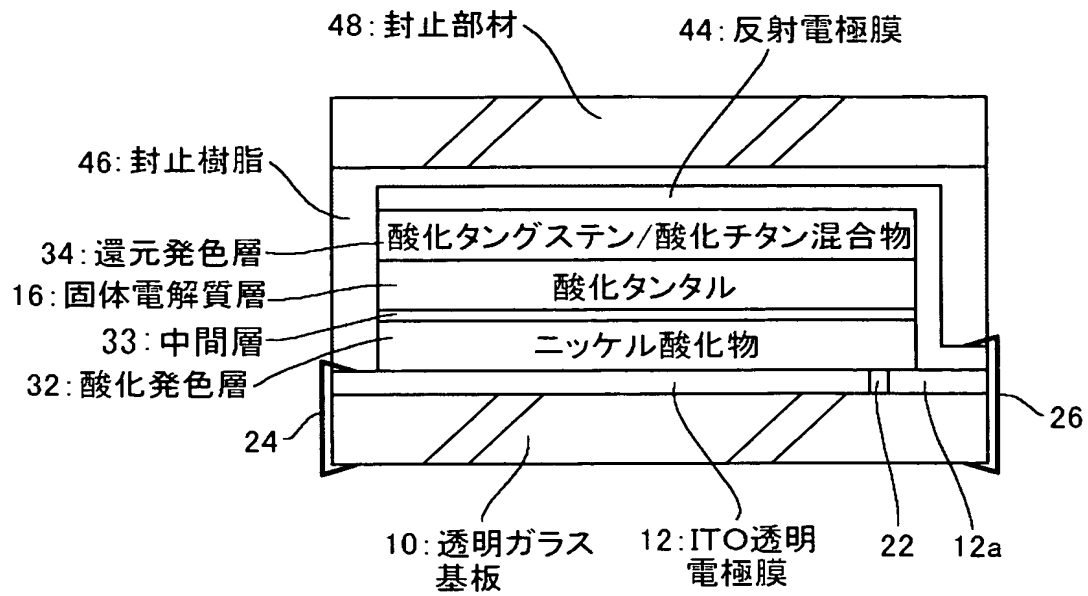
【図15】



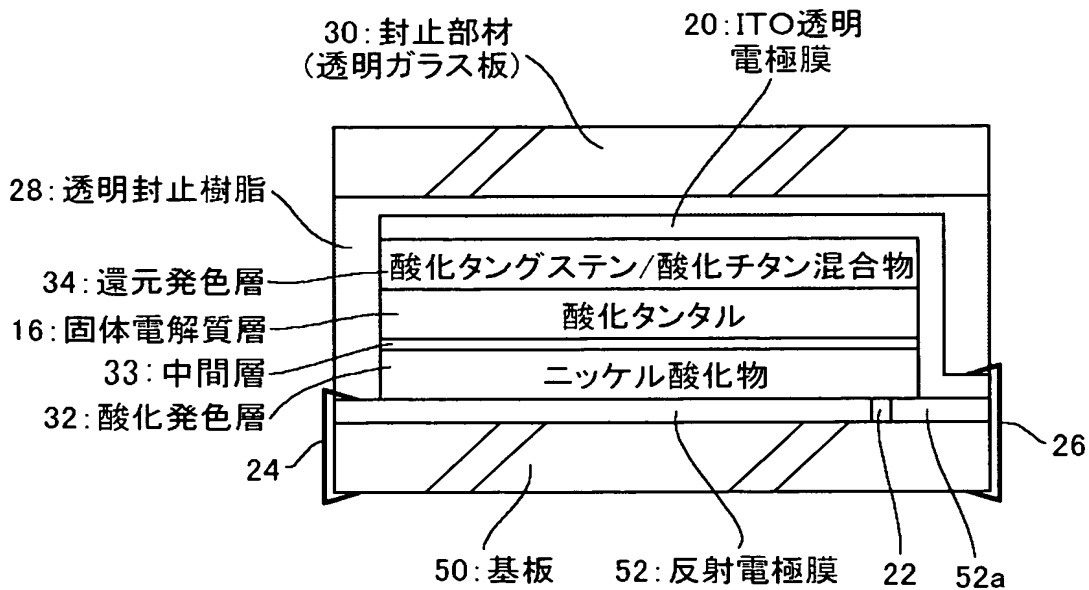
【図16】



【図 17】

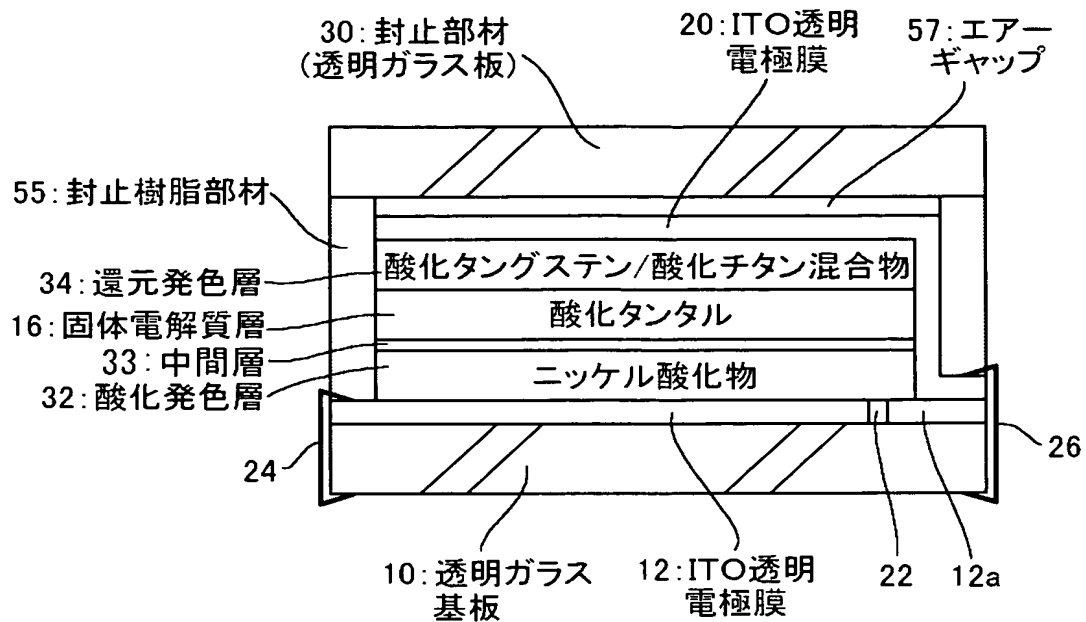


【図 18】

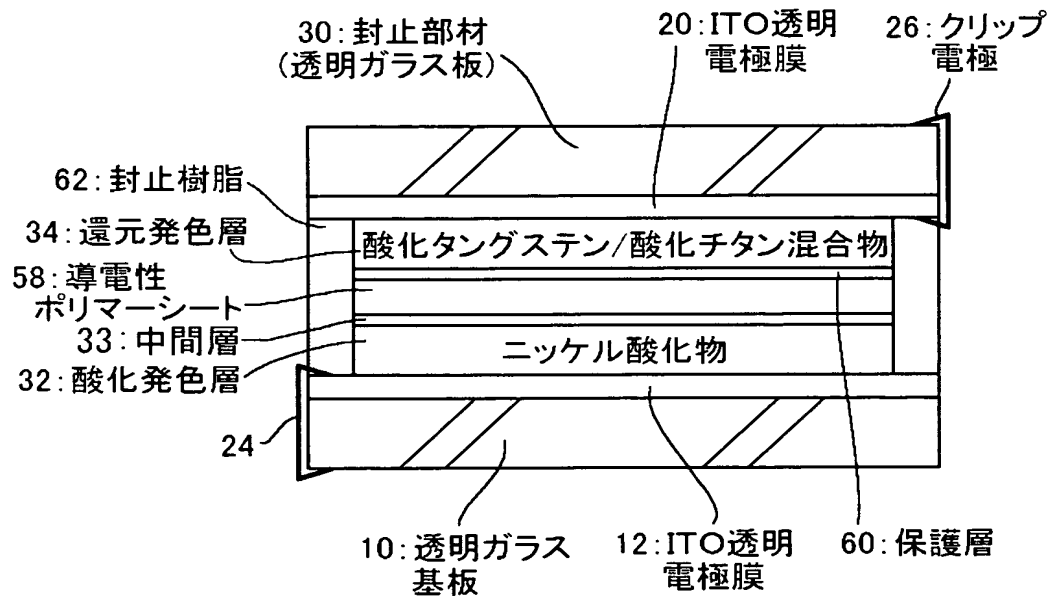




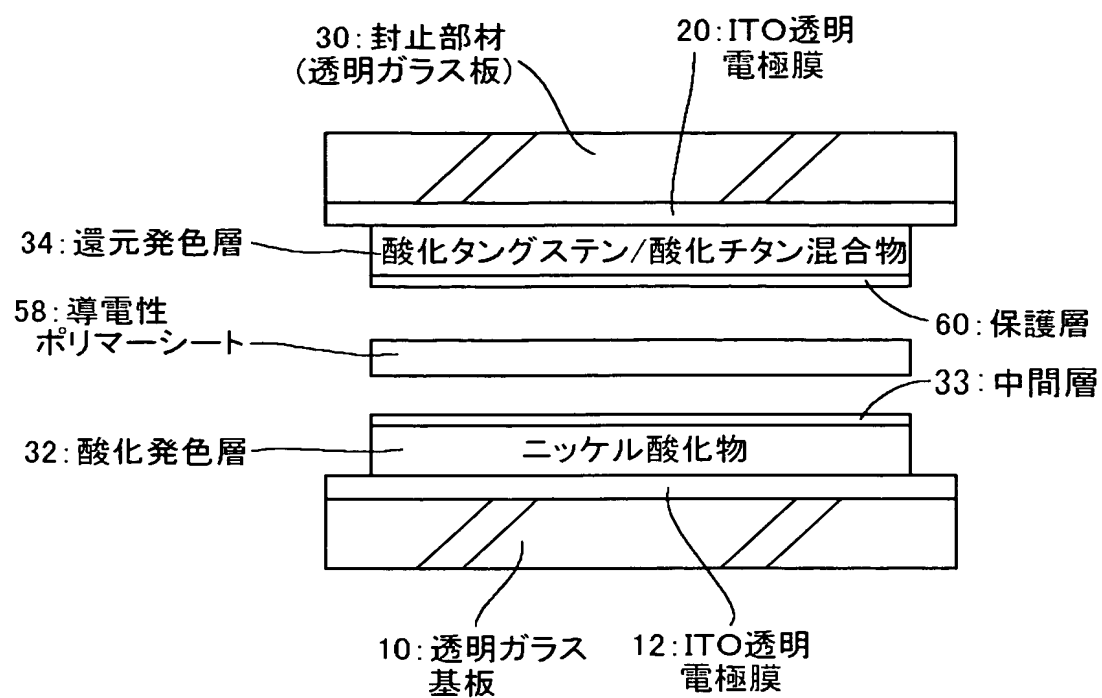
【図 21】



【図 22】



【図 23】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化発色層をニッケル酸化物で構成し、電解質層を固体電解質で構成したEC素子の、着消色の繰り返しによる特性劣化を抑制する。

【解決手段】 透明ガラス基板10の上に下部電極膜を構成する下部ITO透明電極膜12が成膜されている。下部ITO透明電極膜12の上に、酸化発色層を構成するニッケル酸化物膜32、中間層33、固体電解質層を構成する酸化タンタル膜16、還元発色層を構成する酸化タングステン・酸化チタン混合膜34、上部電極膜を構成する上部ITO透明電極膜20が順次積層成膜されている。中間層33は、 $\text{SnO}_2$ 等の金属酸化物もしくはAl等の金属、または金属酸化物と金属との複合物を主成分として構成される透明性を有する膜である。

【選択図】 図1



特願 2002-372054

出願人履歴情報

識別番号

[000148689]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

静岡県静岡市宮本町12番25号

氏 名

株式会社村上開明堂